

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und

Redaktion:

Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:

Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebingen.

Ing. J. Hellmann.

Redaktion: Wien, XIX./, Ericagasse 19.

Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGES (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paulo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Toronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite		Seite
R. Grengg: Ueber die sogenannte lösliche Kieselsäure in Kieselgesteinen und verkieselten Gesteinen und ihre Ermittlung	129	Hans Pettersson: Zum Nachweis der bei Elementverwandlungen durch Atomzertrümmerung entstehenden Produkte	177
C. W. Mason, with E. M. Chamot: Microscope detection of Bromides, Hypobromites and Bromates by Means of meta-Phenylene Diamine	145	Fritz Feigl u. Ignaz Pollak: Ueber eine neue Methode zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers	185
Georges Deniges: Utilisation des propriétés catalytiques dans l'analyse micro-cristalline	149	E. Siersch: Vergleichende Versuche über die Mäule- und Phloroglucin-Reaktion beim Nachweis der Verholzung	188
O. Wintersteiner: Ueber eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen	155	F. Pavelka: Ueber Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Titan, Zirkonium und Thorium	199
R. Strebingen u. J. Mandl: Die quantitative mikrochemische Bestimmung des Strontiums	168	A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924	202
Gulbrand Lund: Die neueren Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen	172	G. Deniges: A. propos de la recherche de l'ion SO_4^{2-} par la Sulfate d'argent	208

Mit 13 Illustrationen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften
Abonnementspreis für Jahrgang 1926, vollständig: Mk. 16.—, Einzelpreis des Heftes Mk. 4.50

Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

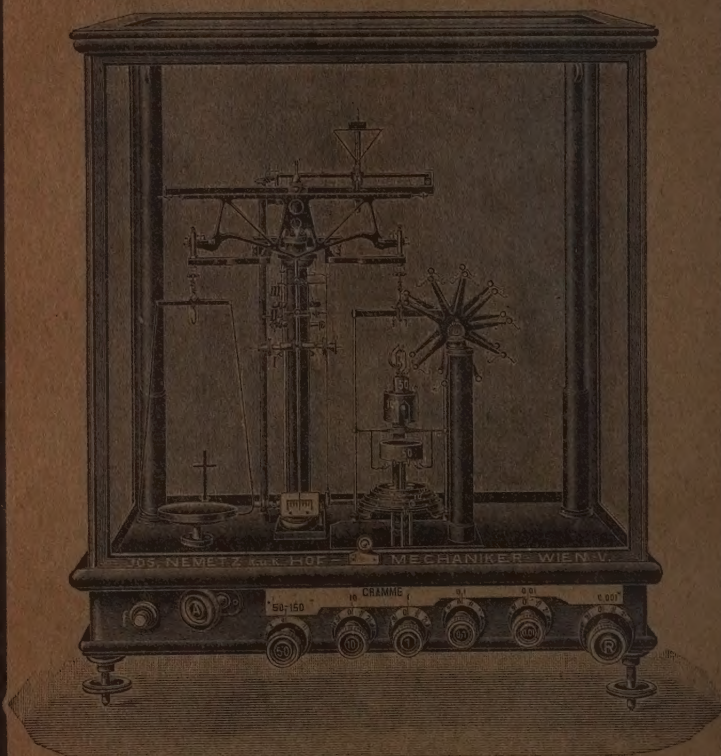
Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874.

JOS. NEMETZ

Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz**, Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz**. — Alle Spezialwagen. Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

Originalabhandlungen.

Ueber die sogenannte lösliche Kieselsäure in Kieselgesteinen und verkieselten Gesteinen und ihre Ermittlung.

Von R. Grengg.

(Mit zwei Tafeln.)

(Mitteilung aus dem Institute für Mineralogie und Baustoffkunde II an der Technischen Hochschule in Wien.)

Bei Kieselkalken, das sind mehr oder weniger mit SiO_2 durchtränkte Gesteine, welche zum Beispiel in gewissen Horizonten der Juraformation auftreten, wird häufig das Vorhandensein von sogenannter löslicher Kieselsäure angenommen. Löslich wird dieselbe deshalb genannt, weil sie von Alkalilaugen leicht angegriffen werden soll. Ihre technische Bedeutung wird darin erblickt, daß derart verkieselte Gesteine als Rohstoff für Zementerzeugung, infolge leichter Aufschließbarkeit des SiO_2 beim Brennvorgang, besonders geeignet erscheinen.

In verkieselten Gesteinen und Kieselgesteinen (wie Quarzit, Hornstein, Opal usw.) kann man den SiO_2 -Mineralen Quarz, Chalzedon, Opal begegnen. Dabei ist die Grenze zwischen dem eigentlich identen wasserfreien Quarz und Chalzedon durchaus als keine scharfe aufzufassen. Auch der wasserhaltige Opal altert unter Kristallinwerden zu Chalzedon beziehungsweise Quarz und gibt je nach dem Vorkommen physikalische und chemische Reaktionen, die sich bald mehr dem wasserhaltigen, bald mehr dem wasserfreien freien SiO_2 zuordnen. Die Literatur über die SiO_2 -Minerale ist sehr umfangreich. Eine ausführliche Zusammenstellung darüber findet sich in Doellters¹ Handbuch der Mineralchemie (II, S. 110 ff.), ferner sei verwiesen auf Liesegang,² die Achate, Le Chatelier,³ Kieselsäure und Silikate, Eitel,⁴ Physikalisch-chemische

¹ Verlag Th. Steinkopf, 1914.

² Derselbe Verlag, 1915.

³ Leipzig 1920.

⁴ Verlag Th. Steinkopf, 1925.

Mineralogie und Petrologie (Fortschritte in den letzten zehn Jahren, S. 32 ff.).

Mit den Verkieselungsvorgängen befaßt sich W. Deeké,⁵ Die Fossilisation (S. 138 ff.); die Hornsteinfrage wurde jüngst von A. Winkler⁶ ausführlicher behandelt.

Bei Entscheidung der Frage, ob sogenanntes lösliches oder unlösliches SiO_2 in einem Gestein vorhanden ist, muß darauf Bedacht genommen werden, daß kristallisiertes SiO_2 (Quarz, Chalzedon) weit weniger in Alkalien löslich ist als amorphes SiO_2 (Opal). Bei feinsten Verteilung der ersteren im verkieselten Medium wird selbe gegenüber Lösungsmitteln angreifbarer. Auch die Erkennung im Dünnschliffe kann in diesem Falle schwierig sein. Die Gleichmäßigkeit und bis zu einem gewissen Grade auch die Gleichartigkeit des Verkieselungsvorganges ist bereits makroskopisch an der angeschliffenen und nachher mit Salzsäure geätzten Gesteinsfläche an den feinsandig-rau gewordenen Partien recht gut zu erkennen. Man vergleiche die angeätzten Ammonitenschnitte aus dem Kieselkalk von Peči in Bosnien (Tafel I, 1, 2), dessen palaeontologische Auswertung seinerzeit F. Toulou⁷ durchführte.

W. Suida⁸ hat bereits 1904 auf die verschiedene Anfärbbarkeit von Stärke, Kieselsäuren, Silikaten durch Teerfarbstoffe hingewiesen. Später haben sich auch andere Autoren mit dieser Frage beschäftigt. In der Achatindustrie wird das verschiedene Absorptionsvermögen gegenüber Farbstoffen seit langem benützt und in den letzten Jahren auch künstlich angefärbter Opal in den Handel gebracht.

Bei den im folgenden angeführten Färberversuchen wurden 0,5 g der feinstgepulverten Mineralsubstanz mit 5 ccm einer kochendheißen, kräftig blaugrünen Malachitgrünlösung (0,2 g Malachitgrün in 1000 ccm Wasser) einige Minuten lang gut durchgeschüttelt und die beschickten Eprouvetten dann acht Tage lang ruhig bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Ergebnis war folgendes:

⁵ Berlin 1923. Verlag Borntraeger.

⁶ Ueber die Bildung mesozoischer Hornsteine. Tschermaks Min.-petrogr. Mitt. (Becke Festband). 1925, S. 424 ff.

⁷ Jahrbuch d. Geol. Reichsanstalt 63, (1914), S. 621 ff.

⁸ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, Mathem.-naturw. Kl., CXIII Abt. II b, S. 1133.

Feinstes Pulver von und Farbe vor dem Versuch	Farbe des Pulvers nach 8 Tagen	Farbe der über dem Pulver stehenden Flüssigkeit nach 8 Tagen
Bergkristall weiß	schwaches Lichtblau- grün	schwaches Blaugrün
Feuerstein weiß	schwache Andeutung von Lichtblaugrün (weniger deutlich als bei Bergkristall)	sehr schwaches Blaugrün (weniger deutlich als bei Bergkristall)
Huminstoffhaltige Diatomeenerde v. Kutschlin hellgelblichbraun	schmutziges Gelb- braungrün (volumi- nöser Bodensatz)	schwaches Braungrün
Holzopal hellgelb	sehr deutlich Blau- grün (kräftigste An- färbung von allen Proben)	deutliches Hellblaugrün
Radiolarienerde v. Bissex Hill, Barbados hellgelbgrau	deutliches Graugrün	schwaches Blaugrün
Menolith von Großensee b. Eger grauweiß	deutliches Blaugrau- grün	schwaches Blaugrün
Kieselkalk (5) v. Peči rotbraun	Graubraunrot	farblos
Kieselkalk (6) v. Peči hellgrau	deutliches Blaugrün	sehr schwaches Blaugrün
Kalifeldspat v. Pilsen weiß	schwaches Blaugrün	schwaches Blaugrün
Ca CO ₃ chem. rein (gefällt) weiß	weiß	sehr schwaches Blaugrün
Kaolin v. Karlsbad (geschlämmt) weiß	deutliches Hellblau	sehr schwaches Blaugrün
Ton v. Ob.-Fucha (geschlämmt) hellgrau	deutliches Hellgrün- lichblau	sehr schwaches Blaugrün
Gemisch gleicher Gewichtsteile Kao- lin, Ca CO ₃ , Berg- kristall (wie oben) weiß	deutliches Hellgrau- blau	schwaches Blau

Feinstes Pulver von und Farbe vor dem Versuch	Farbe des Pulvers nach 8 Tagen	Farbe der über dem Pulver stehenden Flüssigkeit nach 8 Tagen
Gemisch gleicher Gewichtsteile Kaolin, CaCO_3 , Holzopal (wie oben) gelblichweiß	deutliches Hellgrau- blau	schwaches Blau

Die Angreifbarkeit des Farbstoffes durch Kalksteine, die kräftige Anfärbbarkeit von Tonmineralen erlaubt die Anwendung dieser und ähnlicher Färbemethoden bloß für reine SiO_2 -Gesteine oder für solche verkieselte Gesteine, die durch Behandeln mit Säuren von anderen anfärbbaren oder die Tinktion störenden Stoffen (CaCO_3) befreit wurden. Da bei einer solchen Vorbereitung aber lösliche Kieselsäure gebildet werden kann, scheint große Vorsicht bei Anwendung des kombinierten Verfahrens geboten. Aber auch bei reinen SiO_2 -Gesteinen darf die Anfärbung nicht als sicheres Kennzeichen für lösliches SiO_2 (Opal) gelten, da, wie die Achatfärberei deutlich zeigt, die Porosität beziehungsweise Feinheit und Art des Gefüges schon bei wasserfreien SiO_2 -Mineralen (Chalzedon, Quarz) kräftige Farbabstufungen hervorruft. Verfasser hat auch Anfärbeversuche mit abgedeckten Dünnschliffen von Kieselkalken ausgeführt, die je nach Notwendigkeit zuvor mit verdünnter HCl entkalkt wurden. Die Schliffe blieben mit Vorteil Stunden bis Tage in der Farbstofflösung. Die gefärbten Dünnschliffe gaben wohl in etlichen Fällen besseren Aufschluß über das Gefüge. Ohne Zuhilfenahme anderer Probenungen waren aber die Ergebnisse gewöhnlich nicht eindeutig.

In der älteren Literatur wird, wie schon angedeutet wurde, zur Unterscheidung von löslicher und unlöslicher SiO_2 die Behandlung mit heißer Kali- oder Natronlauge empfohlen, welche lediglich den Opal lösen soll. In der Silikatenanalyse trennt man bekanntlich Quarz und nicht aufgeschlossene Silikate von der löslich gewordenen Kieselsäure mit verdünnter Na_2CO_3 -Lösung. Die Trennung des Quarzes von Silikaten ist auch durch vorsichtige Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Kieselflußsäure durchführbar, welche ersteren nicht angreift. Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure greifen graduell verschieden Quarz, Chalzedon, Opal an, und zwar die beiden erstgenannten Säuren den Quarz überhaupt nicht. Bei Lösungsversuchen verkieselter Gesteine darf auch nicht übersehen werden, daß mitvorkommende Silikate gleichfalls zersetzbar sein

können (und zwar von alkalischen und sauren Lösungen), was wieder zu Fehldiagnosen Veranlassung geben kann. Nach Jordis⁹ werden Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO von Alkalisilikatlösung als Doppelsalze gelöst und fallen beim Erwärmen oder Verdünnen der Lösung wieder flockig aus. Der Angriff von Alkalilösung auf SiO_2 schafft aber Alkalisilikatlösung, die nun ihrerseits wieder Minerale in obgenannter Weise angreifen kann. Alle Calciumsilikate werden durch die gebräuchlichsten sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen angegriffen, und zwar um so mehr, je geringer der SiO_2 -Gehalt im Silikat ist. Nach Böse und Vigier¹⁰ bewirken Aetzalkalilösungen eine Zersetzung von Tonmineralen unter Bildung von Alkalisilikat und Alkalialuminat. Nach Bütschli¹¹ entstehen bei Einwirkung von konzentrierter Kalilauge oder konzentrierter K_2CO_3 -Lösung auf CaCO_3 Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk. Ueber die Angreifbarkeit der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale in saurer und alkalischer Lösung sei auf die von Hirschwald¹² gegebene Zusammenstellung

Durch Lunge und Millberg¹³ wurde endlich die Frage der Löslichkeit von Quarz und Opalpulver in wässrigen Alkalihydrat- und Alkalikarbonatlösungen geklärt und die Abhängigkeit des Lösungsvorganges von der Korngröße und der Konzentration bewiesen. Opal ist beträchtlich leichter löslich als Quarz. Letzterer konnte in Form staubfeinen Pulvers aber nach 30stündigem Kochen mit 15% Natronlauge auch vollständig gelöst werden. Gröberes Quarzpulver, welches durch ein Sieb von 2000 Maschen pro Quadratzentimeter noch durchfiel, aber durch Abschlämmen vom feinsten Anteil¹⁴ befreit war, erfuhr von kochenden konzentrierten Lösungen von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 keinen Angriff mehr.

Im folgenden sind Löslichkeitsversuche zusammengestellt, welche mit Pulvern angestellt wurden, die durch ein Sieb von 4900 Maschen pro Quadratzentimeter von gröberen Anteilen befreit

⁹ Zeitschr. f. anorg. Chem. 58, S. 98.

¹⁰ Zentralbl. f. Min., Geol. u. Palaeontologie, 1917, S. 305 ff.

¹¹ Verhandlg. d. naturhist. mediz. Ver. z. Heidelberg, 1906, 8., n. F., S. 277 ff.

¹² Handbuch d. bautechn. Gesteinsprüfung, Berlin 1912, S. 129 ff. verwiesen.

¹³ Zeitschr. f. angew. Chem., 1897, S. 393 ff.

¹⁴ Das durchgesiebte Quarzpulver enthielt ungefähr ein Drittel staubfeines und zwei Drittel gröberes Korn.

wurden. (Für derartige Versuche würde sich mit Vorteil auch die Korngröße 0,05 bis 0,086 mm eignen, welche zwischen den Sieben mit 4900 und 14.400 Maschen pro Quadratzentimeter liegen bleiben.)

0,5 g des lufttrockenen Pulvers wurden mit 20 ccm 10%iger Na_2CO_3 -Lösung eine Stunde lang unter Umrühren in Nickelschale (12 cm Durchm.) schwach gekocht, das Verdampfte durch Zugießen von destilliertem Wasser einigemal ergänzt. Die Lösung wurde für jeden Versuch frisch zubereitet. (Merk'sches Na_2CO_3 pro Anal.)

Die durch gehärtete Blaubandfilter¹⁵ abgegossene Lösung wurde auf drei Probegläser A, B, C verteilt. A blieb ohne weiteren Zusatz. B wurde mit einem Tropfen Lackmustinktur angefärbt, dann durch vorsichtiges Zufügen von HCl zwecks Zersetzung von Na_2CO_3 und dem gebildeten Na_2SiO_3 die Flüssigkeit angesäuert und schließlich mit Aetzammon in geringem Ueberschuß wieder der Farbenumschlag in blau rückerzeugt. Nach der HCl- und der NH_3 -Zugabe wird kräftig durchgeschüttelt. Insbesondere soll die CO_2 ausgeschüttelt sein. C wurde mit HNO_3 im Ueberschuß darauf mit Ammonmolybdatlösung behandelt und nach Erwärmen ebenso wie A und B 24 Stunden lang ruhig absitzen gelassen. Im Falle des Vorhandenseins von reichlich löslicher SiO_2 zeigt sich dann in A starke Ausflockung, in B eine blauangefärbte kräftige Fällung und in C nach Intensivgelbfärbung der Flüssigkeit auch Ausscheidung von zitronengelben Oktaedern des komplexen Salzes (kieselmolybdänsaures Ammon). Die bei C ausgeführte Reaktion ist zu empfindlich und wird deshalb das unter B gegebene Verfahren bei Prüfung auf das Vorhandensein löslicher SiO_2 empfohlen. Selbstredend kann die in Lösung gegangene SiO_2 auch quantitativ in üblicher Weise ermittelt werden.

Bei reichlich Kalk enthaltenden Kieselkalken oder verkieselten Silikatgesteinen ist bei Vergleichsproben auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Bei verkieselten Kalken wird am besten zuvor der Kalk durch Behandeln mit verdünnter HCl, welche selbst den Opal nur wenig angreift, entfernt, dann in Na_2CO_3 -Lösung gekocht usw. Versuche, das Vorhandensein von löslicher SiO_2 auch mit ganz geringen Substanzmengen nachzuweisen, wurden bei einigen Proben ausgeführt. Das staubfeine Prüfgut wurde auf

¹⁵ Möglichste Verhinderung des Durchgehens von feinstem Mineralpulver durch Zufügen von Alkohol oder Kochsalzlösung (vgl. Lunge und Millberg).

Pt-Blech 10 Minuten lang in 10%iger Na_2CO_3 -Lösung gekocht (Wasserzugabe). Nach Uebertragung der Lösung auf einen Objektträger mit HCl angesäuert, eingedampft bis zum Verschwinden des HCl-Geruches. Zugefügte wässrige Anilinfarbstofflösung färbt ausgeschiedene amorphe SiO_2 intensiv an. (Beobachtung unter Zuhilfenahme des Mikroskopes.)

Ergebnisse der Löslichkeitsversuche mit 10%iger Sodalösung.¹⁶

1. Holzopal: reichlich lösl. SiO_2 (l. K.).

2. Grauer Feuerstein: wenig l. K. Bei 8 Stunden und 45 Minuten langem Digerieren desselben Feuersteinpulvers (1,002 g) am Wasserbad in 5%iger Na_2CO_3 -Lösung gingen 14,2% SiO_2 in Lösung.

3. Grüner verkieselter Tuff aus den Daonellschichten von Peči: wenig l. K. Analyse des Gesteines:

SiO_2	. . .	68,50%
TiO_2	. . .	0,33%
Al_2O_3	. . .	13,09%
Fe_2O_3	. . .	0,94%
FeO	. . .	2,53%
MnO	. . .	Spuren
MgO	. . .	1,53%
CaO	. . .	2,60%
Na_2O	. . .	2,15%
K_2O	. . .	4,32%
P_2O_5	. . .	Spuren
Glühverlust	. . .	3,41%
		99,40%

Silikate, welche in diesem Gestein in erheblicher Menge vorkommen, sind von Alkalikarbonatlösungen angreifbar. Der Nachweis von nur wenig l. K. spricht dafür, daß der Löslichkeitsversuch, wie er hier durchgeführt wird, Silikate praktisch nicht angreift.

4. Kieselkonkretion (Chert) aus der Radiolarienerde von Castle Grant, Barbados: reichlich l. K.

5. Roter Kieselkalk von Peči, karbonatreich: wenig l. K. An einem Ammonitenrest (roter Kieselkalk von Peči) betrug die Gesamt- SiO_2 17,28%.

6. Menilith, Grottensee bei Eger: reichlich l. K.

7. Roter Hornstein, Melai (Novipazar): sehr wenig l. K.

¹⁶ Beurteilung erfolgt auf Grund der nach A, B, C (siehe oben) erhaltenen Niederschläge.

8. Quarzporphyr, St. Magdalena bei Bozen: wenig l. K. Kontrolle auf Angreifbarkeit von Silikatgesteinen.

9. Kieselgur, Lüneburg (Hannover): sehr reichlich l. K.

10. Kieselkalk, Gießhübl bei Mödling (etwas karbonathaltig): sehr wenig l. K.

11. Bergkristall: sehr wenig l. K. — In derselben Weise behandelt wie der unter 2. angegebene Feuerstein wurden 10,35% SiO_2 gelöst. (Wert etwas zu hoch, da etwas feinstes Quarzpulver durchs Filter ging.)

12. Kieselsinter, Excelsior Geysir (Yellowstone Park). Dieses lockere, feinfaserig bis filzig aussehende bimssteinähnliche Material zeigte die größte Angreifbarkeit von allen Proben. Es ging zum guten Teil in Lösung und war dementsprechend Abscheidung der l. K. äußerst reichlich.

13. Verkieselter Süßwasserkalk, Tuchorschitz (Böhmen), karbonatreich: sehr wenig l. K.

14. Süßwasserquarz, La Festé sous Jouarre bei Paris: wenig l. K.

15. Chalzedon, grobschalig: l. K. in nennenswerter Menge.

16. Hornsteinkalk, Seekarscharte im Sonnwendgebirge: sehr wenig l. K.

17. Hornstein, Gosaugerölle von Gießhübl: sehr wenig l. K.

18. Schwarzer Hornstein aus den Kalken beim Bukowa-Tunnel: sehr wenig l. K.

19. Hellgrauer Kieselkalk, Peči (Ammonitenbruchstück): wenig l. K. Gesamt- SiO_2 62,65%. 1,005 g des in HCl unlösliche Rückstand (69,75% des Gesteines) dieses Kieselkalkes wurden in 40 ccm 10%iger Na_2CO_3 -Lösung 2 Stunden lang am Wasserbad behandelt, wobei sich 3,45% SiO_2 lösten.

20. Diatomeenerde, Kutschlin bei Bilin: verhältnismäßig wenig l. K., da bei gleicher Behandlung wie unter 2 (Feuerstein) bei einem Gesamt- SiO_2 von 81,30% bloß 17,49% SiO_2 in Lösung gingen.

Im mikroskopischen Bild verkieselter Gesteine kehrt mit großer Häufigkeit ein Gefügebild wieder, das kurz als Hornsteinstruktur bezeichnet werden soll. Dieselbe wird bei Kieselkalken gewöhnlich erst nach Wegätzen des Kalkes mit verdünntem HCl deutlich. Diese Hornsteinstruktur besteht aus radialfaserig-blättrig-körnigem Chalzedon, wobei auch strahlig und schichtig gebaute achatartige Formen vorkommen. Es ist das Gefüge eines

kristallinisch gewordenen Gels. Auch die oft zahlreich vorhandenen Kiesel- oder Kalkskelette von Einzellern sind vielfach von Chalzedonbüscheln, die aus einem oder mehreren Ansatzpunkten hervorsprossen, erfüllt (vgl. Tafel II, 1 a). Dort, wo günstige Entwicklungsmöglichkeiten (mehr Raum, langsames Fortschreiten der Chalzedonisierung oder Verquarzung usw.) bestanden haben mögen, wurden die Aggregate gröber, Mikroachate und ähnliche zierliche Formen häufiger und stellen sich wohl auch deutlich als Quarz erkennbare Körner ein, die mit Chalzedon wieder innig verwachsen sein können. Es ist bei zahlreichen Körnern schwierig zu entscheiden, ob ein undulös auslöschender Quarzdurchschnitt oder ein Komplex eng aneinander geschlossener Chalzedonfasern betrachtet wird. Außer den genannten Mineralen werden noch Quarzin, Lutecin, Lussatit als SiO_2 -Minerale genannt. Der Quarzin, welcher mehr divergent strahlig-blätterig als faserig sein soll, liegt nach Wetz el¹⁷ in seinem optischen konstanten sowie im spezifischen Gewicht zwischen Quarz und Chalzedon.

Der unter dem Mikroskop auffälligste Unterschied zwischen Chalzedon und Quarzin liegt darin, daß bei ersterem α' , bei letzterem γ' in der Faserrichtung ist. Bei den im folgenden durchmusterten Dünnschliffen waren Fasern mit α' weit häufiger als die mit der anderen Orientierung. Mit der Unterscheidung von Quarz, Chalzedon, Opal findet man im Dünnschliff für die vorliegenden Zwecke völlig das Auslangen. Obwohl Opal durch niedrigere Lichtbrechung und Isotropie von den wasserfreien SiO_2 -Mineralen gut unterscheidbar ist, ist man nicht selten verführt, besonders bei sehr fein struiertem Gesteinsgewebe (wo infolge Ueberdeckung und Verschränkung der Chalzedonfasern und -blättchen äußerst geringe Doppelbrechung in die Erscheinung tritt), Opal allein oder doch wenigstens als Beimengung zum Chalzedon anzunehmen. Das eingeschobene Gipsblättchen mit Rot I. Ordnung, stärkere Vergrößerung, zeigt in Farbumschlägen nach Gelb oder Blau und Gefügeeinheiten, daß Opalsubstanz dennoch fehlt. Das Gipsblättchen mit Rot I. Ordnung macht auch textuelle Eigenschaften, die sonst entgehen, bekannt, wie zum Beispiel die Bevorzugung von Richtungen durch die Strukturelemente. So war in einem Hornstein von Ober-St. Veit, wo allerdings eine einseitige Pressung des Gesteines an den zu Ellipsoiden deformierten

¹⁷ Zentralbl. f. Min., Geol. u. Palaeont. 1913, S. 356–366.

Radiolarienkugeln bereits sichtbar war, durch das zwischen die gekreuzten Nicole eingeschobene Gipsblättchen die Gefügeausrichtung bis ins kleinste sichtbar.

Auf Tafel I, II sind einige charakteristische Dünnschliffbilder wiedergegeben. Besonders sei hingewiesen auf Abb. 4, Tafel I, Chalzedon, Carn Brea, wo die bei Hornsteinen und Kieselkalken häufig sichtbaren Gefügeelemente förmlich schichtweise auseinandergezogen und geordnet nebeneinander auftreten.

Bei verkieselten Gesteinen hat man nicht selten gute Einblicke in das Werden des Verkieselungsprozesses und sieht die systematische Verdrängung und Aufzehrung zum Beispiel des Kalkes ziemlich häufig. Man vergleiche den teilweise verkieselten Belemniten (Tafel I, 3).

Ergebnisse von Dünnschliffuntersuchungen (H Hornsteingefüge, Q Quarz, Ch Chalzedon, O Opal):

1. Grüner verkieselter Tuff von Peči (Löslichkeitsversuch 3): Q, Ch, Feldspat, teilweise H, Serpentin, kein O.

2. Kieselkalk aus der Nachbarschaft des Tuffes (CaO 25,24%, MgO 0,19%, in HCl Unlösliches 50,93%, durch HCl in Lösung gebrachtes SiO_2 1,92%, durch HCl gelöstes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,89%, CO_2 berechnet 19,94%. — Gesamt- SiO_2 38,49%): Kein O.

3. Graugrüner plasmaähnlicher Hornstein aus der Nachbarschaft des Tuffes (Gesamt- SiO_2 80,79%): H, Ch, kein O.

4. Grauer Kieselkalk von Peči (Schliff a. d. geätzten Ammonit, Tafel I, 2): H, Q, Ch, kein O; in den Ammonitenkammern Schalenfragmente, Radiolarienreste.

5. Roter Kieselkalk von Peči (Schliff a. d. geätzten Ammonit, Tafel I, 1): Teilweise H, Q, Ch, kein O, Tuffreste und Radiolarien.

6. Roter Kieselkalk von Peči (Ammonitenbruchstücke, Gesamt- SiO_2 17,28%): H infolge Vorherrschen des Kalkspates nur stellenweise sichtbar, Ch, kein O, Radiolarien.

7. Roter Kieselkalk von Peči (Ammonitenbruchstücke, Gesamt- SiO_2 65,39%): Typische H, Q, Ch, kein O, teilweise guterhaltene Radiolarien.

8. Hornstein, Gießhübl bei Mödling: Kalkhaltig, typische H, Ch, kein O, Radiolarienreste.

9. Rotbrauner Hornstein von Gießhübl: Kalkhaltig, H, Ch, kein O, reichlich Radiolarien.

10. Hellgrauer Hornstein, Ober-St. Veit bei Wien: Kalkhaltig, typische H, Ch, kein O, Radiolarienreste.

11. Graugelber Hornstein, Ober-St. Veit bei Wien: Feines H, infolgedessen sehr niedere Interferenzfarbe, gerichtetes Gefüge, Ch, kein O; abgeplattete Radiolarienreste.

12. Hornsteinkalk, Seekarscharte, Sonnwendgebirge¹⁸ (Löslichkeitsversuch 16): Kalkreich, H, Ch, kein O, zahlreiche Radiolarien.

13. Kieselkalk, Gamshals, Sonnwendgebirge¹⁸: Kalkreich, Ch, kein O, guterhaltene Radiolarien.

14. Rotbrauner Hornstein, Bačiće bei Melai, Novipasar (Löslichkeitsversuch 7, vgl. Tafel II, 1): Typische H, Ch, kein O, gerichtetes Gefüge, teilweise guterhaltene Radiolarien.

15. Hornstein, Anninger bei Mödling (vgl. Tafel II, 4): Kalkhaltig, typische H, Ch, kein O.

16. Hornstein, Schloß Enzesfeld, Niederösterreich: Etwas kalkhaltig, typische H, Ch, kein O.

17. Roter Hornstein, Eichkogel bei Kaltenleutgeben: H, um Q-Kerne liegen kranzartig Ch-Aggregate, kein O, Radiolarienreste.

18. Roter Hornstein von derselben Oertlichkeit: In feinkörnigem H liegen kugelige Radiolarien mit größerem H, Ch, kein O.

19. Schwarzer Hornstein, unweit des Bukowa-Tunnels (Löslichkeitsversuch 18): Etwas kalkhaltig, typische H, Ch, kein O.

20. Feuerstein, wahrscheinlich von Rügen: a) Bläulichgraue Kernpartie, typische H, Ch, kein O, Radiolarienreste; b) porzellanartig trübe Schale, aufgelockertes, schlecht durchsichtiges Gefüge mit Radiolarienresten, kein O.

21. Verkieselter Süßwasserkalk, Tuchorschitz, Böhmen: Sehr kalkreich, stellenweise ist feines H sichtbar, Vorhandensein von O unsicher.

22. Bläulicher Chalzedon (Löslichkeitsversuch 15): Typische H, Ch, Q (in Linsen wahrscheinlich früher bestandene Hohlräume einnehmend, vgl. Hornstein Nr. 17), O nicht nachweisbar.

23. Süßwasserquarzit, La Ferté sous Jouarre bei Paris (Löslichkeitsversuch 14): Teilweise äußerst fein werdendes H, Ch, als Füllung kleiner Drusen Q, kein O, Uebergänge von Q in Ch, Schrumpfungsrisse.

24. Hornstein, Blansko in Mähren: Limonitisch durchfärbt, typische H, Ch, kein O.

¹⁸ Von Prof. Wähner in Prag zur Verfügung gestellt.

25. Graubrauner Hornstein aus dem Porphyry an der Ostseite des Brandleiten-Tunnels in Thüringen: Typische H, Ch, Q, Mineralkörner (Biolit, Muskonit, Feldspat usw.), kein O.

26. Gelber Holzopal (Löslichkeitsversuch 1): Wohlerhaltenes Holzgefüge, neben reichlich isotropem O auch Ch.

27. Kieseliger Sandstein, Bredefluß bei Worcester: Das Zement zwischen den Q-Körnern bildet Ch mit H, kein O.

28. Opalisierter Serpentin mit Pyropen, Meronitz in Böhmen: O reichlich vorhanden und überfüllt mit Zersetzungsprodukten des Serpentin, Ch in maschenähnlichen Teilen des Gefüges vorhanden.

29. Hornstein aus dem Serpentinegebiet von Krems in Böhmen (Tafel II, 5): Netzarartiges Gefüge, Maschen des Netzes sind durch feine Sprünge (Schrumpfungsrisse) bedingt, jede Masche H, im Kern äußerst feinkörnig-faserig, nach außen zu gröber und mehr blättrig werdend, Ch, wenig Q, kein O.

30. Gelber Wachsopal aus dem Serpentin der Brünnelleiten, Niederösterreich, Waldviertel (Tafel II, 3): O geht an vielen Stellen in feinststruiertes H mit Ch über.

31. Verkieselte *Ostrea vesiculare* aus der Kreide von Rügen: a) Schale: Korrodierte Calcitreste, H, Ch, Q, kein O; b) Feuersteinkern: Feine H, Ch, kein O, Skelettreste von Einzellern.

32. Radiolarien von Barbados (Sammlung Möller): Alle zwölf Präparate zeigten bei sämtlichen Kiesel skeletten nur O.

33. Radiolariengesteine von Barbados und Cypern (zwölf von Jukes Brown freundlichst zur Verfügung gestellte Präparate, vgl. auch Löslichkeitsversuch 4): Die Proben sind kalkreich bis fast kalkfrei. Das Vorhandensein von O war in den kalkreichen Schliffen nicht immer sicher erweisbar. In den stark kieseligen war O gut sichtbar, daneben aber auch Ch und zuweilen Q. Im Globigerina Limestone, Athienon, Cypern war O im Kern, während sich in der Außenschichte der kugeligen Skelette radialfaseriges CaCO_3 befand.

34. Mariner Diatomeenmergel, Baldjick in Bulgarien: Die Diatomeen zeigen nur sehr selten völlige Isotropie. Die Entscheidung, ob isotropes oder kristallines SiO_2 vorliegt, mag, wenn lediglich beschränkte Teile des Dünnschliffes oder einzelne Kiesel skelette der Beobachtung zugänglich sind, zu Irrtümern Veranlassung geben. Verwiesen sei diesbezüglich auf die Mit-

teilungen von H. Ambros¹⁹, welcher an *Pleurosigma angulatum* zwischen gekreuzten Nicols Doppelbrechung fand, wenn das umgebende Medium eine beträchtlich andere Lichtbrechung als die Diatomee hatte. Im Kanadabalsam (Einbettungssubstanz aller oben untersuchten Schiefer) zeigte *Pleurosigma* aber die im zukommende Isotropie des O.

Außer den hier angeführten wurden noch zahlreiche andere Sorten von Kieselgesteinen untersucht, und zwar immer mit dem Ergebnisse, daß bei vorwiegend als verkleist anzunehmenden Gesteinen amorphes SiO_2 „sogenannte lösliche Kieselsäure“ nicht nachzuweisen war. Der Löslichkeitsversuch und die miteinandergehende mikroskopische Untersuchung haben sich zur Entscheidung der Frage, ob amorphes SiO_2 als Opal oder kristallisiertes als Quarz (Chalzedon) vorliegt, brauchbar erwiesen. Von der sogenannten löslichen Kieselsäure sollte besser nicht mehr gesprochen werden, da jedes SiO_2 in Alkalilauge bei entsprechender großer Oberfläche des Pulvers und Konzentration der Lauge löslich ist.

Erklärung der Abbildungen.

Tafel I

1. Roter Kieselkalk von Padi in Bosnien (Längsschnitt durch Ammonitenbruchstück) 2 Min. mit verd. HCl geätzt. Die dunkle äußerste Wandung hat ziemlich gleichmäßig verteilten SiO_2 -Gehalt. Die helleren inneren Wandungen bestehen aus Kalkspat (grau) und Quarz (weiße Partien a im Innern der Kammern). Etwas verkl.²⁰
2. Grauer Kieselkalk von Padi (Querschnitt durch Ammonitenbruchstück) 2 Min. mit verd. HCl geätzt. In den Randpartien der äußersten Wandung kräftige Verwesung (grauweiß v), welche teilweise auch die Kammerwände des Kernes angegriffen hat. Kalk (K) herrscht in den dunkelgrauen Teilen der ungeätzten Fläche vor. Etwas verkl.
3. Querschnitt eines Belemniten zwischen gekreuzt Nicols im polaris. Mikrosk. Quarz (hell) dringt nach der Radialfaserung des Fossils vom Rand (rechts) aus gegen das Innere vor. Vergr.
4. Chalzedon, Corn Brea, Cornbury u. Cornwall. (Dunnschliff aus Voigt- u. Horigesang-Sammlung.) Die kornig-fasrige, strahlige, breite Mittelzone (ml) zeigt feinsches Hornsteingefüge, der Rand derbere, die Mitte äußerst zarte Chalzedonfaserung. Vergr.

¹⁹ Zenschr. f. Ind. u. Chem. d. Kolloidi VI (1910), S. 222 ff.

²⁰ Der Grad der Verkleinerung oder Vergrößerung ist aus den beigefügten Maßstäben ersichtlich.

TAFEL I.

0 1. 5cm



0 2. 5cm



g 0.5 mm 3.



0 0.5 mm 4.

TAFEL II.



Tafel II.

1. Hornstein, Bačiće i. Novipasar. (Dünnschliff.) In ferritreichem körneligem Grundgewebe liegen zahlreiche, teilweise Gitterkugelbau zeigende Radiolarienskelette (hell). Gewönl. Licht. Vergr.
- 1a. Derselbe Hornstein zwischen gekreuzt. Nicols. Im Grundgewebe sowie besonders in den Mikrofossilien wird der radialstrahlig-blätterige Bau vom das Gestein durchtränkenden Chalzedon sichtbar. Vergr.

Microscopic detection of Bromides, Hypobromites and Bromates by Means of meta-Phenylene Diamine.

C. W. Mason, with E. M. Chamot.

(Laboratory of Chemical Microscopy, Cornell University, Ithaca, New York, U. S. A.)

In the course of a study of the microscopic chemical reactions of the acids of chlorine, bromine, and iodine, a reaction for bromine was found, which appears to be specific, and which is applicable to the identification of the compounds of this element, such as bromides, hypobromites, and bromates, even in the presence of compounds of the other halogens.

When free bromine is brought in contact with an aqueous solution of meta-phenylene diamine, a voluminous white precipitate is formed.¹ This precipitate is very slightly soluble in water, more soluble in dilute H_2SO_4 , and very soluble in alcohol. It is "amorphous" if the concentrations of the reacting substances are high, but if the precipitation takes place from very dilute solutions, or if a small amount of H_2SO_4 is present, the precipitate is crystalline, and consists of short fusiform needles, single or in clusters, highly refractive, strongly birefringent, apparently giving parallel extinction. Meta-phenylene diamine from several sources and of different grades and ages was found to react equally well, and even if the reagent has become dark from exposure to the air, it is still useable, though badly decomposed material gives a considerable amount of discoloration in the test drop. Para-phenylene diamine does not behave similarly, nor do m- or p- tolyene diamine.² m-phenylene diamine hydrochloride is more stable than the base, and is preferable to it as a reagent.

Chlorine and iodine give no such precipitate, though if present in great excess they may cause the formation of oily droplets in

¹ 2, 4-, 6-tribromophenylene diamine (Beilstein IV, 569 1899).

² Behrens-Kley, *Organische Mikrochemische Analyse*, p. 129 (1922), describes a reaction of bromine and m-phenylene diamine which gives blue-violet leaflets and crosses, but the writers have not been able to obtain this with any of the samples of the reagent available, even under a wide variety of conditions. Certainly no such behavior is to be anticipated in carrying out the tests as here directed.

the test drop. These disappear on exposure to the air, and any crystals from Br_2 are thus not likely to be interfered with. Other gaseous substances (HCN , NO_2 , SO_3 , SO_2 , HCl , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NH_3 , H_2S) have no such action on the m-phenylene diamine reagent, so that a crystalline precipitate in the test drop from a distillate is evidence of bromine.

Application of the reaction. The action of bromine on the m-phenylene diamine reagent is interfered with by oxidizing agents such as $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , H_2CrO_4 , etc., so the test is best carried out in a micro-distillation crucible.³

In which the reaction necessary for the liberation of Br_2 is brought about in a separate solution. The test drop into which the Br_2 is distilled should be as small as possible, and should be made up of the proper concentration on a separate slide. Considerable latitude is permissible, but the most characteristic precipitate is obtained from solutions about $1/15$ to $1/30$ saturated. If a small amount of H_2SO_4 is present in the test drop, the precipitate will be more crystalline, but also somewhat more soluble, therefore higher concentrations of the m-phenylene diamine hydrochloride (about $1/5$ to $1/10$ saturated) are preferable; the acid should be present in a concentration of about $1/20$. The m-phenylene diamine hydrochloride solution need not be made up with any attempt at quantitative accuracy. A small drop of water is saturated with the reagent, and this is then diluted to say 10 times its original volume. Then a small drop of dilute H_2SO_4 is added, and the reagent is ready for use. With practice one is able to estimate the concentration so that the process of making up the solution is even simpler. For critical work it is well to test the reagent on a known material first, so that the character of the precipitate may be observed. If the precipitate is too fine grained, less reagent, or more H_2SO_4 , will render it more crystalline, though if only small amounts of Br_2 are present the precipitate will be formed more slowly, and will have a more crystalline character.

The formation of the crystals may be observed under the microscope without uncovering the glass crucible; if only traces of Br_2 are present a minute or two may be necessary for them to appear. They are found first at the edge of the test drop.

³ Chamot and Cole, Microchemical Detection of Germanium, This Journal.

Hypobromites yield Br_2 readily on being slightly acidified and thus may be identified by the m-phenylene diamine reaction; their oxidizing power, and ability to form a mixture of bromide and bromate on heating are also useful characteristics.

Bromides must be oxidized to liberate Br_2 , which is then recognized by the m-phenylene diamine reaction. The oxidation is carried out in a micro-crucible; almost any of the common oxidizing reagents are suitable for this purpose, but dilute HNO_3 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2CrO_4 , or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in acid solution are probably preferable to most others. These are not selective in their action, and any chlorides or iodides present may be oxidized along with the bromide, giving a mixture of Cl_2 , Br_2 and I_2 . However, if the oxidizing reagent is added little by little to the acidified solution, it may be possible to drive off the excess of iodine before the oxidation of the bromide proceeds very far, and thus render the m-phenylene diamine reaction more distinct. Of all the oxidizing agents tested dilute HNO_3 was found most satisfactory for use when dealing with mixtures of halides. A concentration of 10 to 25 percent by volume should be maintained in the crucible. Gentle heating aids the reaction, and helps to drive off any excess of iodine. The test drop of m-phenylene diamine solution, about 3 mm diameter is placed on the surface of a microscope slide which is inverted over the crucible, and thus exposed to any bromine which may be liberated.

The limit of sensitivity of the m-phenylene diamine test for bromides is about 1 drop of 0,00002 g KBr per cc. (0,5 g Br). If iodides are present in excess the strong evolution of iodine may result in the deposition of iodine crystals on the slide and in the test drop. For this reason it is well to eliminate most of the excess by heating the uncovered crucible, containing the oxidizing agent and the halides; tests for Br_2 may be made at intervals during the heating, and if Br_2 is present it will appear after the bulk of the I_2 has been driven off. Even without this procedure 1 part of bromide in 100 of iodide is detectable, and if the procedure is as outlined above 1 part of bromide per 1000 of iodide may be detected. During this process of heating to drive off the I_2 there is considerable loss of Br_2 , so that the absolute amount of bromide necessary to appear in the test is increased to about 1 drop of 0,002 gram KBr per cc. (50 μg Br) in the presence of an equal volume of saturated KI solution. The presence of excess of chloride does

not interfere seriously with the test for bromides, provided that not too much Cl_2 is liberated.

Bromates may be reduced to Br_2 by suitable means, and the liberated gas identified by the *m*-phenylene diamine reaction. Here again the reaction is best carried on in a micro-distillation crucible; salts of hydrazine, hydroxylamine, phenyl-hydrazine, hydroquinone, SnCl_2 , and other strong reducing agents are applicable, but of these hydrazine sulphate is somewhat to be preferred. Zinc and dilute acids give nascent hydrogen which serves satisfactorily to reduce halates, but the side-reaction $\text{Zn} + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^4$ may also cause the liberation of Br_2 or I_2 from any halides present. The unknown material and the reducing agent are placed in the micro-crucible, acidified with dilute H_2SO_4 and warmed gently. The formation of crystals in the test drop of *m*-phenylene diamine may be observed without uncovering the crucible.

The sensitivity of the above test permits the identification of Br_2 from one drop of a solution containing less than 0,001 gram KBrO_3 per cc. (35 μg BrO_3).

A subsequent paper will discuss tests for the acids of chlorine and iodine, and will present a tentative analytical scheme for the identification of halogen acids in the presence of each other.

⁴ Mellor, *Inorg. and Theoret. Chem.* I, 925 (1922).

Utilisation des propriétés catalytiques dans l'analyse micro-cristalline.

Par Georges Denigés.

(Institut de Chimie biologique et médicale à l'Université de Bordeaux.)

Les propriétés catalytiques ont été déjà utilisées, en analyse microcristalline, pour caractériser une substance dont un catalyseur permet de dériver un produit immédiatement cristallisé.

C'est ainsi que la vanilline, transformable en déhydrodivanilline cristallisée par le suc de *Russula delica*, en présence d'oxygène, peut-être décelée, au microscope, en appliquant cette réaction.

Mais ce genre même de transformation, d'ailleurs rarement appliqué encore et qui peut être réalisé par d'autres procédés et même par d'autres enzymes à type peroxydasique n'a en vue que l'identification du corps, ainsi modifié dans sa structure chimique initiale, et non celle du principe catalytique qui a déterminé cette modification.

Le problème peut, cependant, se poser d'une manière différente et l'on peut se proposer d'identifier une substance en se servant, uniquement, de son rôle de catalyseur à la condition qu'il soit spécial à un acte chimique donné ne pouvant, dans l'état de nos connaissances, se produire sans ce catalyseur et que cet acte se manifeste par la production extemporanée et facile de cristaux bien caractérisés.

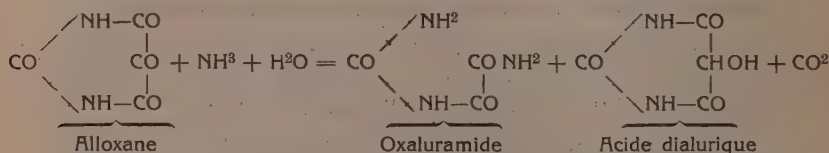
Dans ce cas, on prévoit que la sensibilité de la réaction puisse être fort grande puisqu'elle n'est plus limitée par la valeur de la masse du produit, finalement cristallisé, dont le ou les générateurs sont ici, en tant que réactifs, à la disposition de l'opérateur.

Cette sensibilité ne dépend donc, en réalité, que de la masse du catalyseur à identifier le quel, par sa définition même, peut agir en proportion infiniment réduite puisque, régénéré sans cesse et n'intervenant pas dans les produits définitifs de la réaction, il est prêt à la renouveler aussi constamment, augmentant, de la sorte, et rendant rapidement appréciable le test cristallin dont il a déterminé la formation.

C'est ainsi, pour donner un exemple typique de cette nouvelle application de la catalyse, que j'ai été amené à utiliser les propriétés catalytiques de l'acide cyanhydrique, agissant sur une

solution d'alloxane ammoniacale, qu'il permet — spécifiquement — de transformer en oxaluramide cristallisée, pour déceler, d'une manière certaine, les traces les plus faibles de cet acide.

On sait, en effet, que dans l'égalité résumant le phénomène chimique:



l'acide cyanhydrique, qui n'intervient que comme intermédiaire catalytique ne figure pas dans les produits de la réaction à la réalisation de laquelle il est cependant indispensable. Il en résulte que, comme en son absence, cette transformation du système, alloxane-eau-ammoniaque, est impuissante à s'effectuer, on peut qualifier son rôle de spécifique et affirmer que toutes les fois qu'un mélange de solutions d'alloxane et d'ammoniaque fournit, en apparence spontanément, des cristaux d'oxaluramide, c'est que ce mélange s'est trouvé en contact avec de l'acide cyanhydrique libre ou salifié.

De plus, répétons le, cet acide, agissant la comme catalyseur, peut déterminer la réaction, même lorsqu'il n'existe qu'à dose presque infinitésimale, d'où un moyen d'en caractériser des traces lorsque, libre ou libéré d'un cyanure, il se trouve dans une atmosphère gazeuse.

C'est le premier exemple connu d'une réaction microchimique caractéristique d'un corps dont on ne fait intervenir, pour l'obtenir, qu'une propriété catalytique spécifique dans des conditions données.

La technique à employer, pour la réaliser, est la suivante: Le produit cyanhydrique à examiner est introduit dans un petit tube à essai de 16 à 20 millimètres de diamètre, à ouverture de préférence évasée et très court (5 centimètres, au plus). S'il s'agit d'une solution cyanhydrique, ou la fait agir telle qu'elle; d'un cyanure alcalin on l'acidule avec de l'acide sulfurique, dilué au dixième, de cyanure de mercure, après l'avoir acidulé de même, on l'additionne d'une petite lame de zinc, etc.

Le tube est tenu en position verticale en le plaçant dans un poudrier dont le goulot permette son introduction facile mais non le passage de son orifice et fasse, ainsi, office de support et, au

besoin, de caléfacteur, si l'on veut augmenter la tension de vapeur de CyH , par de l'eau tiède placée autour du tube à réaction. Cela fait, on recouvre ce dernier d'une lame de verre porte-objet au centre de laquelle on aura déposé, avec l'extrémité d'un agitateur de verre de 4 ou 5 millimètres, au plus, de diamètre, une gouttelette de réactif alloxanique¹ ne dépassant pas 3 à 4 millimètres de diamètre et qu'on aura alcalinisée, aussitôt déposée sur la lame, avec une très petite quantité d'ammoniaque apportée avec l'extrémité du même agitateur ou d'un agitateur, plus effilé encore, plougé de 1 millimètre, environ, dans une solution d'ammoniaque du commerce diluée au cinquième.

On laisse, pendant quelques instants, cette extrémité, en contact avec la gouttelette alloxanifère et appuyée sur le verre en tournant simplement l'agitateur sur lui même, de façon à permettre la diffusion de l'alcali. C'est cette gouttelette d'alloxane ammoniacale qui est mise en regard et au centre de l'ouverture du tube où doit se dégager l'acide cyanhydrique. Au bout d'un temps variable — mais généralement très court, des que la dose de cet acide est appréciable — un trouble de plus en plus marqué apparaît dans la gouttelette exposée à l'émanation cyanhydrique. Il est constitué par des cristaux d'oxaluramide formés le plus souvent de groupements stellaires et qui se présentent, au microscope, sous l'aspect de la figure 1.

On peut, encore, faire apparaître ces cristaux d'une autre manière. Une gouttelette d'ammoniaque, au cinquième, est déposée sur la lame de verre, au centre de l'orifice du tube à essai et laissée dans cette position, suivant la quantité présumée d'acide cyanhydrique pouvant exister dans l'atmosphère de ce tube, de une à quinze minutes et plus.

On retire la lame, en la retournant, et au centre de la gouttelette ammoniacale on apporte, avec un agitateur, très peu de réactif alloxanique. En très peu de temps, le mélange se troublera et se remplira de cristaux d'oxaluramide.

¹ Ce réactif consistera en une solution aqueuse d'alloxane à 1, f. p cent ou, encore, sera fait en partant de l'acide urique suivant la formule que j'ai fait connaître en 1901 (Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux, p. 161) et qu'on peut réaliser extemporanément, avec de petites quantités de substance, en mettant, dans un tube à essai, Og 10 d'acide urique, 0cc2 d'acide azotique et 0cc2 d'eau, portant à une légère ébullition maintenue jusqu'à clarification complète, puis ajoutant 5cc d'eau et mélangeant.



Fig. 1.

Cristaux obtenus avec l'acide cyanhydrique et l'alloxane ammoniacale.



Fig. 2.

Cristaux obtenus avec l'acide cyanhydrique et l'alloxane pyridique.

La substitution de la pyridine en nature à l'ammoniaque au cinquième, dans le premier mode de technique indiqué plus haut, sans changer rien autre au manuel opératoire sus-indiqué, conduit à une réaction microchimique encore plus sensible que la précédente. Les cristaux formés, groupés en faisceaux, ont, au microscope, l'aspect reproduit fig. 2.

Ni dans le cas de l'ammoniaque, ni dans celui de la pyridine, il n'est avantageux de préparer à l'avance les réactifs ultimes employés (c'est à dire le mélange de ces bases avec l'alloxane) ce qui, *a priori*, semblerait devoir simplifier la technique, car il suffirait, alors, d'exposer une goutte de ce mélange, sans aucune autre intervention, aux vapeurs cyanhydriques.

La raison en est que ces réactifs perdent très vite leur sensibilité. Il est donc préférable de les former extemporanément, au moment de l'usage et sur la lame même, en mélangeant leurs constituants selon le procédé que je viens, de décrire.

Ces réactions microchimiques sont extraordinairement sensibles: avec une solution d'eau de laurier cerise du codex français, à 100 milligrammes de CyH pour 100 cc dont une petite quantité est introduite dans le tube ci essai de l'appareil, presque à l'affleurement de la goutte de réactif qu'on exposera à ses vapeurs, des cristaux d'oxaluramide sont obtenus en une ou deux minutes à peine (à la température ordinaire) lorsqu'on se sert d'alloxane ammoniacale et, en moins de temps encore, avec l'alloxane pyridique.

Avec le premier réactif, on décèle l'acide cyanhydrique par formation de cristaux, même lorsque l'eau de laurier cerise est étendue au cinquantième, en sept ou huit minutes, environ (plus vite, si le poudrier renferme de l'eau tiède).

Dans le même temps, on peut pratiquer un essai à résultats positifs, avec de l'eau de laurier cerise au centième — c'est à dire à 1 centigramme, seulement, de CyH par litre — en se servant du deuxième réactif.

Quelques grammes de haricots, à glucoside cyanhydrique, grossièrement râpés ou moulus puis broyés en présence de leur poids d'eau, enfin introduits dans le petit tube à essai de l'appareil et abandonnés pendant quelques heures à eux mêmes, avant de soumettre, les vapeurs qu'ils émettent, à l'action des réactifs, peuvent donner, en un temps évidemment variable avec la dose de glucoside, le degré de division des haricots, la température, etc.,

mais qui, souvent, n'excède pas cinq à six minutes, des cristaux extrêmement nets avec l'alloxane pyridique, principalement, mais aussi avec l'alloxane ammoniacale.

Toute substance, à propriétés catalytiques bien définies, susceptibles de donner lieu, spécifiquement, à une réaction microcristalline nette, pourra être caractérisée en généralisant la méthode que nous venons ainsi d'illustrer par un exemple tout à fait démonstratif.

On conçoit, du reste, fort bien qu'un même catalyseur pourra être catalysé de la sorte à l'aide de plusieurs systèmes chimiques différents, l'essentiel étant que chacun de ces systèmes ne puisse être actionné que par ce catalyseur.

Je dirai, pour terminer, que l'exemple qui vient d'être donné peut servir, également, comme type de ces réactions microchimiques — encore fort peu utilisées — se déclenchant sous l'influence d'un catalyseur réactif, aux dépens de substances à identifier par leur emploi.

Telles sont, dans le cas considéré, l'ammoniaque, les amines primaires ou la pyridine, d'une part, et l'alloxane de l'autre, produits susceptibles, après mélange respectif, de donner des cristaux lorsqu'on les met en contact avec un catalyseur approprié — ici l'acide cyanhydrique — agissant alors comme réactif cristallogénique et non plus, cette fois, comme substance à déceler ou à identifier.

Ueber eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen.

Von O. Wintersteiner, unter Mitwirkung von H. Hannel.

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz, Vorstand Professor Dr. Fritz Pregl.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über organische Arsenverbindungen, die in den Jahren 1920 bis 1926 im Medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz ausgeführt wurden, hat sich das Bedürfnis herausgestellt, die von Hans Lieb¹ ausgearbeitete gravimetrische Methode zur Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen zu vereinfachen² und schließlich durch eine volumetrische Bestimmung zu ersetzen. Die chemischen Eigenschaften der oft schwierig zu reinigenden Verbindungen, welche sehr häufig keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich beim Erhitzen zersetzen, ließen es wünschenswert erscheinen, eine expeditiv Methode zur Verfügung zu haben, welche neben der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes die Kontrolle der Zusammensetzung und des Reinheitsgrades dieser Körper schneller und einfacher ermöglichen sollte als die gravimetrische Methode, bei welcher die Wartezeit bis zum Kristallinischwerden des Magnesiumammoniumarseniats, das Absaugen, Glühen und Wägen des Niederschlages verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nimmt. Es ist bereits eine Anzahl von mikroanalytisch-titrimetischen Methoden zur Bestimmung des Arsens ausgearbeitet, welche jedoch in der Mehrzahl nicht dem Zwecke der Elementaranalyse, sondern anders gerarteten, meist forensischen und biologischen Bedürfnissen dienen. Es seien hier erwähnt die Methode von I. Bang,³ bei welcher nach Zerstörung der organischen Substanz das Arsen durch Reduktion mit Ferrosulfat in die dreiwertige Form übergeführt, mit etwas Kaliumbromid als Arsentrichlorid destilliert und in der Vorlage durch Titration mit $\frac{1}{200}$ normaler Jodlösung bestimmt wird. Das Verfahren ist für Mengen, welche 5 mg Arsen übersteigen, nicht mehr gut anwendbar, da hierbei größere Verluste auftreten. Die genauesten Methoden zur Bestimmung von sehr kleinen Mengen

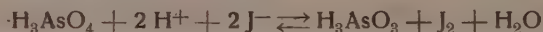
¹ F. Pregl, die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1923

² Lieb und Wintersteiner, diese Zeitschrift II, 78 (1924).

³ Biochem. Ztschr. 161, 199 (1925).

von Arsen stammen von Ramberg, und Ramberg und Sjöström, welche in den Berichten der schwedischen Arsenkommission⁴ veröffentlicht wurden. Leider waren mir diese Originalmitteilungen schon wegen meiner Unkenntnis der schwedischen Sprache nicht zugänglich.

Bei allen diesen mikrolitrimetischen Bestimmungen wird das Arsen nicht in derjenigen Form bestimmt, in der es nach der Zerstörung der organischen Substanz vorliegt, sondern wird zunächst durch Reduktion in die dreiwertige Form übergeführt und in dieser nach verschiedenen Methoden titriert. Es lag nun nahe, den umgekehrten Weg einzuschlagen, d. h. die durch Oxydation erhaltene Arsensäure als Oxydationsmittel zum Beispiel auf Jodwasserstoff einwirken zu lassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu titrieren. Bekanntlich reagiert Jod mit arseniger Säure bis zu einem Gleichgewicht, dessen Lage praktisch vor allem durch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt ist:



Durch genügende Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration läßt sich diese Reaktion mit ziemlich großer Geschwindigkeit bis zur praktisch vollständigen Ausscheidung des Jods im Sinne des Reaktionsverlaufes von links nach rechts zu Ende führen, so daß es prinzipiell leicht möglich ist, die gesamte vorhandene Arsensäure durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat zu bestimmen. Tatsächlich hat auch diese einfache Bestimmungsart des fünfwertigen Arsens in der analytischen Chemie schon vielfache Anwendung gefunden. Zuerst wurde sie von L. Rosenthaler⁵ mit gutem Erfolg angewendet. P. Fleury⁶ sucht die Säurekonzentration durch Erhöhung der Jodidionenkonzentration herabzusetzen und die Einstellung des Gleichgewichtes durch Arbeiten in der Wärme zu beschleunigen. Allerdings wird bei dieser Arbeitsweise das Jod nicht direkt bestimmt, sondern durch Thiosulfat nur weggenommen und die gebildete arsenige Säure mit Jod zurücktitriert, was jedoch ebenfalls die Vollständigkeit der vorhergehenden Oxydationsreaktion voraussetzt. Eingehende Studien über die Bedingungen, unter denen die Reaktion zu einer quantitativen und analytisch brauchbaren wird, rühren von

⁴ Schwedisch publiziert, Berichte der schwedischen Arsenkommission, Anlage IX und Anlage VIII.

⁵ Ztschr. anal. Ch. 45, 596 (1906), 61, 222 (1922).

⁶ Journ. pharm. Chim. (7) XXI, 385 (1920).

J. M. Kolthoff⁷ her. Desgleichen wurde die Brauchbarkeit der Methode in der letzten Zeit von W. Böttger und K. Böttger⁸ bestätigt, welche so wie Kolthoff den Einfluß verschiedener Bedingungen, wie der Wasserstoff- und Jodidionenkonzentration, der Temperatur und des Luftsauerstoffes untersuchten, und auch durch Rechnung die Lage des Gleichgewichtes für verschiedene Bedingungen ermittelten. Aus der Mehrzahl dieser Arbeiten geht hervor, daß die Titration des ausgeschiedenen Jods die Menge der zur Oxydation angewendeten Arsensäure mit genügender Genauigkeit wiedergibt. Allerdings sollen auch Einwände nicht unerwähnt bleiben, die von Fleury und neuerdings von Ormont⁹ gegen die Genauigkeit des Verfahrens erhoben wurden und sich hauptsächlich auf die leichte Umkehrbarkeit der Reaktion sowie auch auf den störenden Einfluß des Luftsauerstoffes bei stark saurer Reaktion beziehen.

Alle zuletzt angeführten Untersuchungen befassen sich mit der Bestimmung von Arsenmengen, deren Größenordnung um mindestens eine Zehnerpotenz von den wenigen Milligrammen, die wir für unsere Zwecke zur Bestimmung bringen wollten, verschieden war, und es war von vornherein nicht zu sagen, ob sich durch einfache Uebertragung des Arbeitsvorganges auf kleinere Mengen und verdünntere Titerlösungen gleich brauchbare Resultate erzielen lassen würden.

Einfluß der Säurekonzentration.

Vor allem spielt, wie erwähnt, die Menge der vorhandenen starken Säuren eine wichtige Rolle für die günstige Lage des Gleichgewichtes und dessen rasche Einstellung. Rosenthaler findet, daß sicher alles Jod nach einer Wartezeit von zehn Minuten ausgeschieden ist, wenn in salzsaurer Lösung mit 16,6% Salzsäuregehalt oder in Schwefelsäure von 33,3% gearbeitet wird, Kolthoff gibt eine Salzsäurekonzentration von mindestens 4n an, fügt aber hinzu, daß bei Bestimmung kleiner Mengen diese Konzentration auf mindestens 4,5n erhöht werden muß. Es war also von vornherein geboten, in möglichst stark saurer Lösung zu arbeiten, um eine RückEinstellung des Gleichgewichtes durch Ver-

⁷ Ztschr. anal. Ch. 60, 393 (1921).

⁸ Privatmitteilung. Die Untersuchung wird demnächst in der Ztschr. f. anal. Chemie publiziert werden und wurde mir im Manuskript von Herrn Prof. Böttger freundlichst zur Einsicht überlassen.

⁹ Ztschr. anal. Ch. 67, 417 (1926).

dünnung durch die Titrierflüssigkeit zu vermeiden; dieser Gefahr suchte ich auch anfangs dadurch zu entgehen, daß ich kleine Volumina verhältnismäßig konzentrierter Natriumthiosulfatlösung (0,04 n) anwandte, unter Verwendung genügend genauer Büretten, an welchen noch $\pm 1_{1000}$ ccm mit Leichtigkeit geschätzt werden konnten. Um die Fehler des Arbeitens in kleinem Volumen zu kompensieren und für den Endpunkt der Titration gleiche Bedingungen herzustellen, wurde mit konstanten Endvolumen gearbeitet. Es zeigte sich jedoch, daß ein gewisser Verdünnungsgrad nicht zu vermeiden war. Vor allem läßt sich in stark mineralsaurer Lösung kein exakter Umschlag durch Entfärbung der Jodstärke erzielen. Bei Anwesenheit von viel Jodidionen, welche ebenfalls zur Einstellung des Gleichgewichtes in genügender Menge vorhanden sein müssen, und hoher Säurekonzentration tritt nämlich bei Zufügen von Stärkelösung die blaue Farbe der Jodstärke nur dann deutlich auf, wenn noch genügend freies Jod daneben vorhanden ist. Wird dieses jedoch bei fortschreitender Titration durch Thiosulfat weggenommen, so ändert sich der Farbenton über rotviolett in rosa und schließlich in ein schwaches Gelbrot, und der Verbrauch an Thiosulfat bis zur vollständigen Entfärbung ist beträchtlich höher, als wenn mit denselben Mengen in größerer Verdünnung gearbeitet wird, wobei dann auch der Umschlag von blau in farblos nur über ein ganz kurzes Intervall eines rosafarbenen Zwischentones führt. Der Grund dieser Erscheinung kann, wenigstens nicht ausschließlich, in dem Abbau der Stärke durch die starke Säure zu Dextrinen liegen, da nach längerem Stehen an der Luft, wodurch kleine Jodmengen von neuem in Freiheit gesetzt werden, allmählich die normale violette Farbe der Jodstärke wieder zum Vorschein kommt, vielmehr dürfte der molekulare Jodwasserstoff, dessen Ionisation ja stark zurückgedrängt ist, dabei eine Rolle spielen. Wird aber während des Auftretens der gelbroten Uebergangsfarbe mit Wasser verdünnt, so verschwindet diese augenblicklich. Da diese Erscheinung auch bei der Titration von Jodid-Jodatgemischen bei starkem Salzsäuregehalt beobachtet wurde, so kann das Verschwinden der Uebergangstöne bei Zufügen von Wasser nicht auf der Rückbildung von Jodwasserstoff aus Jod durch die arsenige Säure — Rückeinstellung des Gleichgewichtes — seinen Grund haben. Jedenfalls ist es nicht möglich, bei einer Kaliumjodidkonzentration von 0,4 g pro 100 ccm beim Endpunkte der Titration die Konzentration der Salzsäure über 10 Volumprozent zu belassen, wenn

man den für die Titration mit verdünnten Normallösungen nötigen scharfen Umschlag erzielen will.

Der Vorteil, den die Anwendung einer konzentrierteren normalen Lösung (0,04 normal) und genauerer Büretten durch die Vermeidung der Gefahr einer Verschiebung des Gleichgewichtes im ungünstigen Sinne zu bieten schien, erwies sich somit als nutzlos, da wenigstens knapp vor dem Endpunkte der Titration eine Verdünnung nicht zu umgehen war. Dies war einer der Gründe, die zur schließlichen Verwendung von 0,01 n-Lösungen führten, bei welcher die Verdünnung teilweise durch die Zugabe der Normallösung selbst erfolgt. Schließlich ist die Gefahr der Rückeinstellung des Gleichgewichtes durch Verdünnung knapp vor oder während der Titration durch den Umstand verringert, daß ja in dem Maße, als Jod entfernt wird, eine immer neue Einstellung des Gleichgewichtes im günstigen Sinn, allerdings mit begrenzter Geschwindigkeit, erfolgt, wie auch Rosenthaler¹⁰ in seiner Entgegnung auf Ormonts Einwände zu diesem Punkte hervorgehoben hat. Wie eine große Anzahl von Bestimmungen zeigte, hat die nachträgliche Verdünnung keinen Einfluß auf die Resultate, sofern nur die Säurekonzentration, welche den Ablauf der Reaktion von links nach rechts bewirkt, in der Wartezeit vor der Titration (10 Minuten) einen bestimmten Betrag erreicht.

Ein Einwand, der gegen die Titration stark saurer Jodlösungen mit Thiosulfat mitunter erhoben wurde, betrifft die Gefahr einer Oxydation des Thiosulfats. Versuche mit Jodid-Jodatlösungen, bei welchen einmal bei hoher Salzsäurekonzentration titriert und erst vor dem Endpunkt aus den oben angegebenen Gründen auf ein bestimmtes Volumen vordünnt wurde, ein andermal die gesamte Titration schon in verdünnter Lösung vorgenommen wurde, ließen jedoch keinen Unterschied im Resultat erkennen. Auch hätte Oxydation der Thiosulfatlösung einen Mehrverbrauch und damit zu hohe Resultate ergeben müssen; im allgemeinen erhält man jedoch unter den bei der Ausführung der Bestimmung angegebenen Bedingungen selten zu hohe, eher etwas zu niedrige Arsenwerte.

Wegen der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure, die bei den hier notwendigen Säurekonzentrationen sich, allerdings in nur geringem Maße, bemerkbar macht, gab ich der konzentrierten Salzsäure (von 39 bis 40 Volumprozenten) den Vorzug. Diese muß natürlich eisenfrei sein und durch kurzes Kochen von freiem Chlor

¹⁰ Ztschr. f. anal. Chem. 68, 232 (1926).

und gelöster Luft befreit werden. Das Kochen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst die Konzentration durch Entweichen von Chlorwasserstoff allzu stark abnimmt. Als günstigste Zeit für die Dauer des Auskochens wurde zwei Minuten gefunden. Diese Kochdauer genügt, um Chlor und gelöste Luft auszutreiben, und setzt anderseits die Konzentration der Salzsäure auf selten weniger als 37 Volumprocente herab. Von dieser ausgekochten Säure werden bei der Bestimmung 5 ccm verwendet. Da zur Zerstörung der organischen Substanz auch noch 1 ccm einer Schwefelsäure von 30 Volumprozenten zur Anwendung kommt, so ist die Gesamtacidität sicher mehr als hinreichend, um eine Rückeinstellung des Gleichgewichtes bei der Verdünnung zu verhindern, falls auch einmal Salzsäure von geringerer als der angegebenen Konzentration verwendet werden sollte.

Einfluß der Luftoxydation und Blindwert.

Wie W. Böttger und K. Böttger nachgewiesen haben, ist die geringe Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes, welche bei allen Reaktionen beobachtet wird, bei denen durch Oxydationsmittel in saurer Lösung Jod in Freiheit gesetzt wird, ungefähr der Wasserstoffionenkonzentration proportional, und zwar kommt für die Oxydationswirkung in erster Linie die in der Lösung enthaltene Luft in Betracht. Es sind daher die angewendeten Lösungen soweit als möglich durch Kochen oder andere Mittel von Sauerstoff zu befreien, falls es die Genauigkeit der Bestimmung erfordert; vollkommenes Ausschalten des Luftfehlers läßt sich nur durch Arbeiten in einer indifferenten Atmosphäre erzielen.¹¹ Rosenthaler wendet den einfachen Kunstgriff an, vor Zusatz der Kaliumjodidlösung durch Zusatz von etwas festem Natriumbikarbonat die Luft durch Kohlensäureentwicklung aus der Flüssigkeit und dem Raum oberhalb desselben zu vertreiben. Wir selbst konnten auf diese Weise den gewöhnlichen unter den Bedingungen, wie sie bei der Bestimmung selbst herrschen, auftretenden Blindwert um ein Geringes, etwa 0,02 bis 0,03 ccm, 0,01 n-Thiosulfat entsprechend, herabsetzen, aber nicht vollständig zum Verschwinden bringen. Bei der Bestimmung selbst wirkte sich der Zusatz von Bikarbonat jedoch in der Weise aus, daß offenbar infolge von kleinen Verlusten an Arsensäure, die bei der Entwicklung des Kohlendioxyds auftreten, etwas zu geringe Arsenwerte gefunden wurden. Ich habe deshalb

¹¹ W. Böttger und K. Böttger, loc. cit.

auf die Anwendung dieses Kunstgriffes verzichtet und begnüge mich damit, die zur Verwendung kommenden Lösungen vor dem Einbringen in das Titrationsgefäß durch kurzes Auskochen von gelöster Luft zu befreien. Die Blindwerte, die so erhalten wurden, schwankten zwischen 0,04 und 0,07 ccm 0,01 n-Thiosulfat. Im allgemeinen genügt es, den Wert für eine Serie von Bestimmungen im voraus zu ermitteln, da er bei Verwendung derselben Lösungen als vollkommen konstant zu betrachten ist. Blindversuche mit vollkommen arsenfreier, forensischer Salzsäure zeigten, wie von vornherein zu erwarten war, daß die geringen Mengen von Arsen in der gewöhnlichen, konzentrierten Salzsäure nicht die Ursache dieser schwer auszuschaltenden Erscheinung sein kann, da diese Mengen noch weit unter der Größenordnung der hier erfassbaren Quantitäten liegen.

Bereitung und Stellung der Thiosulfatlösung.

Eine große Anzahl von Versuchen, die ich hier nicht wiedergebe, wurden, wie erwähnt, mit einer 0,04 n-Thiosulfatlösung, unter Zuhilfenahme einer in Hundertstel Kubikzentimeter geteilten Bangschen Mikrobiurette vorgenommen, welche die Schätzung von Tausendstel Kubikzentimeter leicht gestattet. Da 0,01 ccm dieser Lösung 0,015 mg Arsen entspricht, mußte die Stellung der Lösung mit großer Genauigkeit vorgenommen werden. Die nicht ganz befriedigende Uebereinstimmung der auf verschiedene Methoden ermittelten Faktoren veranlaßten mich, neben dem oben angeführten Grunde größere Volumina einer 0,01 n-Thiosulfatlösung zu verwenden. Die Haltbarkeit dieser Lösung, wenn nur die von Kolthoff angegebenen Vorsichtsmaßnahmen bei der Herstellung und Aufbewahrung eingehalten werden, läßt nichts zu wünschen übrig und steht nicht hinter der von 0,01 n- und 0,04 n-Lösungen zurück. Die Lösung wurde aus gealterter, konstant gewordener 0,01 n-Thiosulfatlösung durch Verdünnung mit ausgekochtem Wasser hergestellt, 0,2 g Natriumkarbonat pro Liter zugefügt und in sorgfältig gereinigten Flaschen aus dunklem Glas aufbewahrt. Sie änderte im Verlaufe von zwei Monaten ihren Titer nur unwesentlich. Da aber auch kleine Änderungen des Faktors merkbare Fehler im Resultat bewirkten, so hielt ich es für notwendig, von Zeit zu Zeit eine Ueberprüfung desselben vorzunehmen. Ich bediente mich hiezu der Stellung mit Kaliumbichromat, dessen Brauchbarkeit als Ursubstanz in der neueren Zeit von Kolthoff¹² einer kritischen

¹² Ztschr. anal. Ch. 59, 401 (1920).

Untersuchung unterzogen wurde, mit dem Resultate, daß die Stellung mit Kaliumbichromat bei Einhaltung gewisser Bedingungen, vor allem einer genügend starken Säurekonzentration, an Genauigkeit der Stellung mit den anderen gebräuchlichen Methoden nichts nachgibt. Auch W. Böttger und K. Böttger beurteilen die Bichromattitration als sehr genau, falls unter Bedingungen gearbeitet wird, wo der Luftfehler nicht zu stark zum Ausdruck kommt. Das zur Stellung verwendete Präparat war dreimal umkristallisiert und bei 110° getrocknet worden. Die Titerstellung wurde entweder mit festen, auf der Mikrowage abgewogenen Proben oder mit einer Lösung von geeigneter Konzentration vorgenommen. Um dabei Pipettenfehler zu vermeiden, benutzte ich eine von Paul Haack, Wien, hergestellte, 1-ccm-Präzisionswagepipette, deren Volumen auf 0,001 ccm genau definiert ist und deren kapillarer Teil eine sehr genaue Einstellung ermöglicht. Durch zweimaliges Auswaschen mit Wasser wurde der gesamte Inhalt in ein verschließbares Glasgefäß überführt, ein Gemisch von 2 ccm konzentrierter, chlorfreier Salzsäure, 10 ccm ausgekochtes Wasser und 2 ccm 4%iger Kaliumjodidlösung zugefügt und nach 2 Minuten das ausgeschiedene Jod titriert.

Zerstörung der organischen Substanz.

Um den Einfluß der Operationen, die zur Zerstörung der organischen Substanz notwendig sind, zu untersuchen, versetzte ich abgewogene Proben von sehr reinem, kristallisiertem Bleiarseniat¹³ oder genau abgemessene Volumina von aus diesem durch Zusatz von Schwefelsäure hergestellter Arsensäurelösung — nachdem einmal die günstigsten Bedingungen für die Bestimmung des Arsens in diesen Substanzen festgestellt waren — im Kjeldahlkölbchen mit kleinen Mengen (5 bis 10 mg) organischer Substanzen, wie Alizarin, Azobenzol, Tyrosin, und zerstörte diese letzteren durch zweimaliges Abrauchen mit Salpeter-Schwefelsäure über der freien Flamme, Zugabe von einigen Tropfen Merkschen Perhydrols und Wiederholung des Abrauchens. Nach dem Auftreten der Schwaden von Schwefeltrioxyd ist das freie Perhydrol zwar zer setzt, doch haben sich beträchtliche Mengen der stark oxydieren-

¹³ Herr Prof. Böttger, Leipzig, hatte die Liebenswürdigkeit, mir dieses Präparat, dessen Reinheit durch Bestimmung des Arsen- und Bleigehaltes kontrolliert worden war, zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm, sowie für verschiedene wertvolle Ratschläge an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

den Sulfomonopersäure gebildet. Diese wurde durch Zugabe von Wasser, neuerliches Abrauchen und nochmalige Wiederholung dieses Vorganges zerstört und dann die eigentliche Bestimmung in der gleichen Weise wie bei den anorganischen Substanzen durchgeführt. Die erhaltenen Resultate stimmten mit den früher erhaltenen durchaus überein. Bei Einhaltung des beschriebenen Arbeitsvorganges konnten nicht nur die im Versuchssteil angeführten organischen Substanzen, sondern noch eine Reihe anderer organischer Arsenverbindungen von teilweise unbekannter Konstitution, Derivate des drei- und fünfwertigen Arsens, zerstört werden, ohne daß sich nur einmal das Bedürfnis nach einer anderen Zerstörungsmethode herausgestellt hätte. Die Methode ist im wesentlichen dieselbe, wie sie von Lieb und Wintersteiner zur Vereinfachung der gravimetrischen Arsenbestimmung angegeben wurde, nur daß die Anwendung der Salpetersäure, die dort auf schwer verbrennliche Substanzen beschränkt wurde, sich hier fast immer als notwendig herausstellte.

Ausführung der Bestimmung.

7 bis 12 mg der Substanz werden in ein trockenes Kjeldahl-Zersetzungskölbchen eingewogen, 1 ccm Schwefelsäure von 30 Volumprozent zugefügt und dabei etwa an der Wand des Kölbchenhalses haftende Substanzteilchen in die Kugel des Kölbchens hinabgespült. Dann werden einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugegeben und entweder in der Hand über der Flamme eines kleingedrehten Bunsenbrenners oder bei Verarbeitung mehrerer Proben auf dem Kjeldahl-Verbrennungsgestell erhitzt, bis weiße Schwaden von Schwefeltrioxyd zu beobachten sind. Dieser Vorgang wird nach nochmaliger Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure wiederholt, 5 Tropfen Merksches Perhydrol zugesetzt und wiederum abgeraucht, wobei die Flüssigkeit in der Regel schon vollkommen wasserklar wird. Um vollkommen sicher zu gehen, erhitzt man nochmals nach neuerlicher Zugabe von 3 Tropfen Perhydrol bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, welche durch diese Behandlung noch keine wasserklare Lösung liefern, wird die Behandlung mit Perhydrol so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Der Inhalt des Kölbchens wird nun etwas abkühlen gelassen, sodann mit 1 ccm Wasser versetzt und bis zum Auftreten der Schwefeltrioxyddämpfe eingedampft und dieser Vorgang einmal wiederholt, wodurch die Zersetzung der

entstandenen Sulfomonopersäure eine vollständige wird. Das Abdampfen des Wassers geschieht am schnellsten und sichersten in der Hand über der freien Flamme und nimmt pro Kubikzentimeter höchstens 3 Minuten in Anspruch. Da die verwendeten Flüssigkeitsmengen sehr klein sind, so lassen sich alle bisher beschriebenen Operationen leicht in etwa 20 Minuten zu Ende führen.

Zum Kölbcheninhalt, welcher jetzt nur konzentrierte Schwefelsäure und Arsensäure enthält, wird nun noch 1 ccm Wasser zugefügt, zur Entfernung der Luft kurz aufgeköcht und in ein Gefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen von zirka 150 ccm Fassungsraum ausgegossen. Das quantitative Ausspülen erfolgt nun mit konzentrierter reiner Salzsäure. Diese wird vorher durch 2 Minuten auf dem Drahtnetz über einer nicht zu starken Bunsenflamme ausgeköcht, dann rasch im verschlossenen Kolben unter der Wasserleitung abgekühlt und in eine gewöhnliche, 50 ccm fassende Bürette eingefüllt. Hier ist die Berührungsfläche mit der Luft sehr klein, und jene Anteile der Säure, welche für die Bestimmung zunächst entnommen werden, dem von oben her eindiffundierenden Sauerstoff am schwersten zugänglich. Man spült fünfmal mit je 1 ccm der Säure in der Weise aus, daß man die Säure tropfenweise unter fortwährendem Drehen des Zersetzungskölbchens in dieses einfließen läßt, um die von dem vorhergehenden Aufspülen am Halse verbliebenen Flüssigkeitsmengen sicher zu erfassen. Sodann werden 2 ccm einer 4%igen Lösung von reinem jodalfreien Kaliumjodid zugefügt, das Gefäß verschlossen und 10 Minuten stehen gelassen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods erfolgt mit 0,01 n-Thiosulfatlösung aus einer Preglschen 10 ccm fassenden Mikrobürette mit Glashahn. Ist das Jod soweit durch das Thiosulfat entfernt, daß die Lösung nur mehr schwach gelb gefärbt erscheint, so wird so viel Wasser zugefügt, daß das Volumen 20 ccm beträgt, und 5 Tropfen einer 1%igen Stärkelösung zugefügt. Die Titration wird nun vorsichtig zu Ende geführt, wobei das Auftreten eines charakteristischen, schwach rötlichen Farbtons als Endpunkt angenommen wird. Eine schwache Nachbläuung wird bei Einhaltung dieser Bedingungen erst nach 10 bis 15 Minuten zu beobachten sein.

Es wurden auch einige Versuche darüber angestellt, ob die Resultate durch Anwesenheit von Chlor, Brom oder Jod in den organischen Substanzen beeinflußt werden. Es mußte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß einerseits bei chlorhaltigen Verbindungen, besonders des dreiwertigen Arsens, Arsentrichlorid

gebildet und verflüchtigt wird, bevor noch das Oxydationsmittel zur Wirkung kommt, anderseits die Menge des ausgeschiedenen Jods bei brom- und jodhaltigen Körpern durch die oxydierende Wirkung der sicher entstehenden Brom- beziehungsweise Jodsäure erhöht wird. Tatsächlich wurden bei Bestimmungen an Phenylarsindichlorid, einer bei 250° siedenden Flüssigkeit, etwas zu wenig Arsen gefunden, wie die Zahlen im Versuchsteil zeigen. Ob diese Differenzen tatsächlich auf Verluste von Arsen durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid zurückzuführen sind, müßte eine eingehendere Untersuchung an verschiedenartigen, festen und flüssigen Verbindungen entscheiden, bei denen entweder, wie in diesem Falle, das Chlor schon von vornherein an Arsen gebunden vorliegt oder sich in Bindung an Kohlenstoff befindet. An Jodphenylendiarsinsäure wurden bei Einhaltung des gewöhnlichen Arbeitsvorganges, wie zu erwarten war, weitaus zu hohe Werte infolge Bildung von Jodsäure erhalten. Versuche, die Zerstörung der Säure zunächst ohne Zugabe von Salpetersäure, nur mit konzentrierter Schwefelsäure und späterer Behandlung mit Perhydrol vorzunehmen, erniedrigten die Resultate ungefähr um 0,5 bis 1,5% unter den theoretischen Wert. Dagegen konnten auf folgende Weise richtige Zahlen erhalten werden: Nach Beendigung der Oxydation und Zerstörung der Sulfomonopersäure wurde die Lösung noch im Zersetzungskölbchen mit 0,3 ccm einer 4%igen Kalium-Jodidlösung und 1 ccm Wasser versetzt und das ausgeschiedene Jod durch Erhitzen vertrieben, dann zur Oxydation der teilweise wieder zu arseniger Säure reduzierten Arsensäure mit Perhydrol erhitzt und darauf wiederum zweimal mit je 1 ccm Wasser abgeraucht. Der weitere Vorgang war derselbe wie bei der gewöhnlichen Bestimmung. Ich möchte in diesem Zusammenhang auf die Möglichkeit hinweisen, die Methode unter Anwendung des Ormont'schen Bestimmungsprinzips wie folgt zu modifizieren: Die Arsensäure wird nach Zerstörung der organischen Substanz und der Sulfomonopersäure im Zersetzungskölbchen durch Zufügen von genügend Kaliumjodid bei hoher Säurekonzentration reduziert, das gebildete Jod weggekocht, was im Kölbchen sehr leicht und schnell geschehen kann, ausgespült, mit Bikarbonat neutralisiert und mit 0,01 n-Jodlösung titriert. Ich habe jedoch von einer Erprobung dieser Arbeitsweise wegen der Befürchtung geringerer Haltbarkeit solcher verdünnter Jodlösungen Abstand genommen.

Bei der Bromphenylendiarsinsäure wurden ebenfalls bei

Einhaltung der gewöhnlichen Arbeitsweise etwas zu hohe Werte erhalten. Durch Zusatz von Kaliumbromid und analoger Behandlung, wie eben zur Ausschaltung des störenden Einflusses der Jodsäure beschrieben wurde, wurden hier jedoch die Resultate um Beträge zu niedrig gefunden, die einem Verlust von einigen Milligramm Jod entsprechen. Besser fielen die Werte aus, wenn ganz gleich wie bei der Joddiarsinsäure Kaliumjodid zugestzt wurde, jedoch blieben auch dann noch die Resultate innerhalb gewisser Grenzen schwankend und unsicher. Es gelang nicht, die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären. Für die praktische Ausführung der Bestimmung bei bromhaltigen Substanzen dürfte es sich dennoch empfehlen, wie oben beschrieben, mit Kaliumjodid zu arbeiten. Auf jeden Fall kann die Methode auch bei bromhaltigen Substanzen für orientierende Bestimmungen, die nicht sehr große Genauigkeit erfordern, ohneweiters angewendet werden.

Versuche.

Substanz	Einwage mg	in ccm 0,01-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% As gef.	% As ber.	Δ %
Phenylarsinsäure	9,417	9,36	37,24	37,15	+ 0,09
„	10,012	9,92	37,16	37,15	+ 0,01
Nitrooxyphenyl- arsinsäure	11,212	8,55	28,60	28,50	+ 0,10
	12,147	9,26	28,57	28,50	+ 0,07
m-Arsanilsäure	10,488	9,67	34,57	34,54	+ 0,03
	10,396	9,54	34,41	34,54	- 0,13
Aminophenyl- diarsinsäure + 1 H_2O	10,509	11,74	41,87	41,76	+ 0,09
	8,843	9,80	41,55	41,76	- 0,21
Nitrophenyl- diarsinsäure	10,793	11,68	40,58	40,41	+ 0,17
	10,813	11,68	40,51	40,41	+ 0,10
	10,872	11,65	40,15	40,41	- 0,26
	9,244	9,93	40,28	40,41	- 0,13
	9,082	9,76	40,28	40,41	- 0,13
Phenylarsin- dichlorid*)	12,831	11,47	33,49	33,63	+ 0,14
	10,745	9,54	33,27	33,63	- 0,36
	12,658	11,19	33,15	33,63	- 0,48
Phenylarsinoxyd	10,648	12,78	44,61	44,62	- 0,01
	7,461	8,83	44,36	44,62	- 0,26
p-Acetarsanyl- säure + 1 H_2O	9,721	7,03	27,09	27,06	+ 0,03
	10,501	7,55	26,97	27,06	- 0,09

*) Siehe Bemerkung auf Seite 164.

Versuche
mit Bromphenylendiarsinsäure und Jodphenylendiarsinsäure.
(Siehe Seite 165 des Textes.)

Substanz	Einwage in mg	in ccm 0.01-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% As gef.	% As ber.	Δ	An- merkung
Bromphenyl- endiarsin- säure	9,282	9,31	37,61	37,03	+0,58	Auf gewöhnl. Weise zerstört.
	10,298	10,22	37,22	37,03	+0,19	
	8,996	8,96	37,35	37,03	+0,32	
	7,831	7,78	37,24	37,03	+0,21	Zerstört unter Zusatz von Kaliumjodid.
	8,028	7,86	36,72	37,03	-0,31	
	10,087	9,84	36,57	37,03	-0,46	
	8,467	8,41	37,24	37,03	+0,21	
Jodphenyl- endiarsin- säure	10,807	11,20	38,85	33,18	+5,68	Auf gewöhnl. Weise zerstört.
	11,008	10,25	34,89	33,18	+1,71	
	9,740	8,48	32,63	33,18	-0,55	Zerstört ohne Zusatz von Salpetersäure.
	11,325	8,40	32,73	33,18	-0,45	
	8,680	7,34	31,69	33,18	-1,49	
	8,976	7,97	33,27	33,18	+0,09	Zerstört unter Zusatz von Kaliumjodid.
	8,977	7,88	32,92	33,18	-0,26	
	9,172	8,11	33,15	33,18	-0,03	

Aus den Resultaten geht hervor, daß die Genauigkeit der Methode eine durchaus genügende ist, um dem angestrebten Zweck der Elementaranalyse zu entsprechen. Ihr größter Vorteil liegt in der Raschheit und Einfachheit der Ausführung, wodurch sie sich besonders für orientierende Analysen als sehr geeignet und leistungsfähig erweist.

Die quantitative mikrochemische Bestimmung des Strontiums.

Von R. Strebinger und J. Mandl.

(Aus dem Institut für analytische Chemie der Techn. Hochschule, Wien.)

Zur quantitativen makrochemischen Bestimmung des Strontiums wird von seinen Salzen das Karbonat, Sulfat, Oxalat, Chromat und Tartrat benützt. — Mikrochemisch hat J. Donau¹ die Fällung als Strontiumkarbonat und schwaches Glühen des Niederschlages vorgeschlagen. Da diese Bestimmung wegen der Hygroskopizität des Strontiumkarbonats einerseits, dann wegen der Gefahr der teilweisen Ueberführung in Oxyd, endlich, da dieser Niederschlag 59,35% Strontium enthält und doch in der Mikroanalyse möglichst solche Niederschläge verwendet werden sollen, bei denen das Verhältnis des zu bestimmenden Körpers zum Molekularkomplex ein möglichst großes ist — weil in diesem Fall ein kleiner Wägefehler das Resultat nicht so sehr beeinflusst — nicht sehr genau ist, so wurde zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, inwieweit sich das Strontiumsulfat als Wägungsform in der Mikroanalyse verwenden läßt. Dieses Salz hat gegenüber dem Strontiumkarbonat den Vorteil, nicht hygroskopisch zu sein und dabei enthält es nur 47,69% Strontium.

Da nun nach Fresenius ein Teil Strontiumsulfat in 6900 Teilen Schwefelsäure löslich ist, während von schwefelsäurehaltigem Wasser 11.000 bis 12.000 Teile notwendig sind, um 1 Teil Strontiumsulfat zu lösen, so empfiehlt es sich, die Fällung mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen.²

Durch entsprechenden Alkoholzusatz kann dann die Löslichkeit des Strontiumsulfats noch weiter herabgedrückt werden — wie das Vortmann zeigen konnte — so daß man letzteres als Wägungsform zur quantitativen Bestimmung ohneweiters heranziehen kann.

Mikrochemisch konnten wir diese Angaben in weitestgehendem Maße nur wiederbestätigen, denn es gelang uns auch für quantitative mikrochemische Bestimmung mit ähnlichen Verhältnissen, wie sie nach der Methode Vortmann gehandhabt wurden, zu günstigen Resultaten zu gelangen, während Fällungen, welche mit

¹ J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie.

² Zeitschrift für analytische Chemie 32, S. 54.

verdünnter Schwefelsäure ohne Zusatz von Alkohol vorgenommen wurden, viel zu niedrige Analysenwerte ergaben, was ja nur in der Löslichkeit des Strontiumsulfats in Schwefelsäure gelegen sein konnte. Hingegen konnte ich bei Fällungen, wo ein entsprechender Alkoholzusatz gemacht wurde, immer gute Analysenwerte erhalten.

Die ersten Fällungen wurden nach entsprechendem Alkoholzusatz in der Kälte ausgeführt und vor der Filtration zwei Stunden sich selbst überlassen. Dabei zeigte sich, daß das Strontiumsulfat sehr feinkörnig zur Abscheidung gelangte. Die zu niedrigen Werte, welche aus diesen Fällungen hervorgingen, waren wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Niederschlagsanteilen in die Asbestschicht eingeschwemmt und fallweise durch die Filterschicht mechanisch durchgerissen wurden.

Doch durch Fällung in der Wärme und weiteres Erwärmen der Fällungseprouvette im Wasserbad auf 50 bis 60° C durch zirka eine Stunde wurde eine entsprechende Kornvergrößerung erzielt, wie das der mikroskopische Befund eines Tropfens der Probelösung, aber auch die befriedigenden Analysenwerte zeigten.

Ver-such	ccm	Sr SO ₄ -Aus-wage mg	Sr berech-net mg	Sr gefun-den mg	Differenz in mg	
1	5	10,540	5,005	5,026	+ 0,021	1 ccm = 0.001 mg Sr
2	5	10,532	5,005	5,022	+ 0,017	
3	5	10,536	5,005	5,025	+ 0,020	
4	3	6,319	3,003	3,013	+ 0,010	
5	3	6,284	3,003	2,996	— 0,007	
6	3	6,323	3,003	3,013	+ 0,001	
7	2	4,218	2,002	2,011	+ 0,009	
8	2	4,182	2,002	1,994	— 0,008	
9	2	4,189	2,002	1,997	— 0,005	
10	1	2,110	1,001	1,006	+ 0,005	
11	1	2,093	1,001	0,998	— 0,003	
12	1	2,095	1,001	0,999	— 0,002	
13	5	1,037	0,500	0,495	— 0,005	1 ccm = 0.1001 mg Sr
14	5	1,059	0,500	0,505	+ 0,005	
15	5	1,045	0,500	0,498	— 0,002	
16	3	0,621	0,300	0,296	— 0,004	
17	3	0,635	0,300	0,303	+ 0,003	
18	3	0,619	0,300	0,295	— 0,005	

Filtriert wurde durch ein Preglsches Halogenfilterröhrchen mit Hilfe der automatischen Absaugevorrichtung.

Zu den Untersuchungen verwendeten wir eine chemisch reine Lösung von Strontiumnitrat, deren Titer makrochemisch zu 1,001 mg Strontium in 1 ccm ermittelt wurde. Wir gingen von 5 ccm der Lösung aus und verkleinerten fortlaufend die Menge des zu untersuchenden Strontiumgehaltes. Nachdem wir sahen, daß noch die in 1 ccm dieser Lösung enthaltende Strontiummenge mit Sicherheit bestimmt werden kann, verdünnten wir sie weiter auf das Zehnfache und setzten die Versuche mit dieser Lösung fort. Bei Anwendung von 3 ccm dieser verdünnten Lösung fallen die Resultate, wie aus der untenstehenden Tabelle, Versuch Nr. 16, 17, 18, ersichtlich, sehr schwankend aus, so daß man, wenn man die möglichen Arbeitsfehler in Betracht zieht, als unterste Grenze des an quantitativ noch bestimmbaren Strontiums 0,3 bis 0,4 mg annehmen kann.

Ausführung der Bestimmung.

Die in einer Fällungseprouvette befindliche, auf 50 bis 60° C erhitzte Salzlösung — die keine freie Salzsäure enthalten darf — und 5 ccm Flüssigkeitsvolum nicht überschreiten soll, versetzt man mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und gibt gleich unter Umschwenken — um Durchmischung zu erreichen — ein der gesamten Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen 96%igen Alkohol, wobei aber unbedingt darauf zu achten ist, daß die Menge der Gesamtflüssigkeit nicht mehr als die Hälfte der Fällungseprouvette erfüllt. Nun wird die Eprouvette noch zirka eine Stunde im Wasserbad (50 bis 60°) gehalten. Nach vollständigem Erkalten der Eprouvette, was durch Einstellung derselben in ein Becherglas mit kaltem Wasser erreicht wird, filtriert man den Niederschlag in ein Preglsches Halogenfilterröhrchen ab. Nach der Filtration wird der Niederschlag zuerst mit 50%igem Alkohol, dem man einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, dann zwei- bis dreimal mit reinem Alkohol gewaschen, während zehn Minuten unter Durchsaugen von Luft in dem Regenerierungsblock bei 170 bis 180° C getrocknet. Nach dem Trocknen wird das schon feucht und trocken gewaschte Filterröhrchen auf den vor der Wage befindlichen Metallfederhalter gebracht. Nach 30 Minuten wird dann in üblicher Weise gewogen.

Zusammenfassung.

Es wird an der Hand von Versuchen gezeigt, daß das Strontiumsulfat zur quantitativen Bestimmung des Strontiums auch in der Mikroanalyse geeignet ist. Die unterste Grenze des an quantitativ noch bestimmbaren Strontiums wird mit 0,3 bis 0,4 mg angegeben.

Die neueren Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen.

Von Gulbrand Lunde.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Oslo, Norge.)

Bei dem ständig größer werdenden Interesse, das in der letzten Zeit der Frage nach dem Vorkommen des Jods in der Umwelt geschenkt wird, schien es mir berechtigt, eine kurze Uebersicht über die verwendeten mikrochemischen Bestimmungsmethoden zu geben. Die vorliegende Uebersicht beansprucht keine Vollständigkeit, es sind somit nur einige der neuesten, bewährten Methoden berücksichtigt worden. Die Methode nach Th. v. Fellenberg hat einen etwas breiteren Platz erhalten, da sie wohl nach dem heutigen Stande der Forschung als die bewährteste bezeichnet werden muß. Sie muß zwar als etwas weniger exakt bezeichnet werden als die von J. F. McClendon, sie ist aber dafür viel empfindlicher und viel rascher und einfacher durchführbar als die letztere.

Bei einer Besprechung der Methoden¹ müssen wir von vornherein unterscheiden 1. die Anreicherung und Konzentrierung des Jods, wobei bei organischen Substanzen auch eine Veraschung vorausgehen muß, und 2. die quantitative Bestimmung des vorhandenen Jods.

Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der Methodik, wenn das Jod in anorganisch gebundener, löslicher Form vorliegt.

Je nach der Menge des zu bestimmenden Jods kann man eine gravimetrische, titrimetrische oder kolorimetrische Methode verwenden.

¹ Ueber die Ueberführung des organisch gebundenen oder in organischen Substanzen vorhandenen Jods in anorganisch gebundener, leichtlöslicher Form sei nur auf die Arbeiten von E. C. Kendall (Journ. of Biol. Chem. 43, p. 161, 1920), Th. v. Fellenberg (Biochem. Zeitschrift 139, p. 371, 1923; 152, p. 116, 1924) und J. F. McClendon (Journ. Amer. Med. Assoc. 80, p. 600, 1923; 82, p. 1668, 1924), verwiesen.

Ueber das Verfahren bei der Bestimmung des Jods in Gesteinen und Erden sei auf die Arbeiten von Th. v. Fellenberg (Biochem. Zeitschrift 152, p. 116, 1924), Charles E. Hercus, W. Noel Benson and Charles L. Carter (The Journal of Hygiene 24, p. 321, 1925) und Th. v. Fellenberg und G. Lunde (Biochem. Zeitschrift, Jahrg. 1926; Norsk geol. Tidsskrift 9, 1926), hingewiesen.

Die gravimetrischen Methoden sind in der heutigen Ausbildung nur bei relativ sehr großen Jodmengen verwendbar.

Das Jod wird mit Ag NO_3 in salpetersaurer Lösung gefällt und entweder bei geringer Flüssigkeitsmenge nach F. Emich² mit Hilfe des Saugstäbchens oder nach Pregl-Lieb³ bei größeren Flüssigkeitsmengen unter Anwendung des Preglschen Filterröhrchens weiterverarbeitet.⁴

Die Grenze der Anwendbarkeit dieser Methoden wird durch die Genauigkeit der Abwägung der Gefäße gesetzt; sie kann höchstens mit einer Genauigkeit von $0,002 \text{ mg} = 2 \gamma$ erfolgen.

Wo es sich aber um die Bestimmung von Bruchteilen von γ handelt, sind wir somit gezwungen, die titrimetrischen oder kolorimetrischen Methoden zu verwenden.

Bei den kolorimetrischen Verfahren handelt es sich um Modifikationen des Verfahrens von Rabbourdin.⁵ Das Jod wird durch Nitritschwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Es ist selbstverständlich, daß je geringer die Menge des Lösungsmittels ist, je empfindlicher läßt sich der Jodnachweis gestalten. Die älteren Forscher (Gauthier, Winkler u. a.) arbeiteten mit Flüssigkeitsmengen bis zu $0,5 \text{ ccm}$ herunter.

McClendon⁶ verwendet 1 ccm CCl_4 , C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter (loc. cit.) schütteln mit 2 ccm CS_2 aus, während Th. v. Fellenberg⁷ nur mit $0,02 \text{ ccm}$ Chloroformlösung arbeitet, ja geht bei ganz geringen Jodmengen zu $0,01 \text{ ccm}$ Chloroform herab. Die Empfindlichkeit des Nachweises wird demnach bei ihm entsprechend der höheren Konzentration des Jods in der Lösung außerordentlich gesteigert. Er kann noch $0,1 \gamma$ Jod gut erkennen. Während eines Besuches in seinem Laboratorium in Bern habe ich mich persönlich davon überzeugen können, daß $0,05 \gamma \text{ J}$ in $0,01 \text{ ccm}$ Chloroform noch deutlich wahrnehmbar sind. Es muß aber in diesen Fällen auch die Menge der mit Chloro-

² F. Emich, Mikrochemisches Praktikum (München 1924), S. 63 ff.

³ F. Pregl, Die Quantitative, Organische Mikroanalyse (Berlin 1923), S. 183; H. Lieb, Abderhaldens Handbuch, 2. Aufl., Abt. I, Teil 3, S. 476.

⁴ Ueber die Anwendung eines Mikrofilterrohrs von Schott & Gen, Jena, zum Filtrieren des Jodsilbers, vgl. G. Lundé, Archiv. f. Mathem. og Naturv. 39, Nr. 3, S. 70 (Oslo 1925); Biochem. Zeitschrift (1926).

⁵ Liebig's Ann. 76, S. 375 (1850).

⁶ Journ. Biol. Chem. 60, S. 289 (1924).

⁷ Biochem. Zeitschrift 139, S. 392 (1925); 152, S. 116 (1924).

form auszuschüttelnden, wässerigen Lösung recht gering sein; v. Fellenberg arbeitet mit 0,3 ccm.

Die Empfindlichkeit der Methode nach v. Fellenberg übertrifft bei weitem die anderen vorgeschlagenen Verfahren. So empfehlen C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter (loc. cit., S. 381) ebenfalls die Methode Fellenbergs, nachdem sie mit seinen Arbeiten bekannt wurden. B. Bleyer⁸ bleibt, nach einer Prüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden, schließlich ebenfalls bei der v. Fellenbergschen, die einer genauen Kritik unterzogen und „in allen Einzelheiten bestätigt wurde“.⁹

Die Bestimmung des Jods im Wasser nach McClendon.¹⁰

Der trockene Salzürschstand von 100 Liter Wasser wird in einem Schiffchen 20 Minuten im Sauerstoffstrom geglüht und die Gase in verdünntem NaOH aufgefangen. Der geglühte Rückstand wird in der vorgelegten Lauge gelöst, filtriert und mit HCl neutralisiert. Jetzt wird das Jod mit Nitrilschwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit 5 ccm CCl₄ ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wird abgetrennt, mit 5 ccm Wasser versetzt und H₂SO₄ bis zum Verschwinden der Farbe zugesetzt. Aus den 5 ccm Wasser wird das Jod nach Entfernung des CCl₄ wiederum in Freiheit gesetzt, mit 1 ccm CCl₄ ausgeschüttelt und im Kolorimeter verglichen. Da die Extraktionen nicht quantitativ sind, wird eine Korrektion angebracht, die bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen konstant ist.

Die Jodbestimmung nach Charles L. Carter.¹¹

Die mit NaOH aufgeschlossene Erde wird mit kochendem Wasser auf einem Büchnertrichter extrahiert.¹² Das Jod wird mit

⁸ Biochem. Zeitschrift 170, S. 265 (1926).

⁹ Vgl. auch Veil und Sturm, Deutsch. Arch. f. klin. Med. 147, S. 166 (1925).

¹⁰ Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn Prof. J. F. McClendon.

¹¹ Hercus, Benson, Carter, loc. cit., S. 332.

¹² Verf. geben an, daß durch eine Wiederholung ihrer Analysen nach der Methode v. Fellenbergs stets höhere Werte gefunden wurden, was sie darauf zurückführen, daß die Extraktion mit Wasser nicht quantitativ war.

Nitritschwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit 2 ccm CS_2 ausgeschüttelt und mit $n/1270 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei $0,01 \text{ mg} = 10 \gamma \text{ Jod}$.

Bei der Jodbestimmung in Wässern wurde der Trockenrückstand mit 85% Alkohol extrahiert und das Jod wie oben bestimmt. Es werden für die nicht quantitative Extraktion mit CS_2 empirische Korrekturen angebracht.

Die Jodbestimmung nach Th. v. Fellenberg.¹³

Die konzentrierte, wässrige Lösung¹⁴ wird mit Pottasche alkalisch gemacht und fast bis zur Trockne eingedampft. Jetzt wird mit 85% Alkohol wiederholt extrahiert, der alkoholische Auszug wieder eingedampft und nochmals unter Pottaschezusatz¹⁵ mit

Die wässrig-alkoholische Lösung wird eingedampft und zum drittenmal, wie oben, extrahiert, ist der Salzbückstand jetzt nicht sehr gering geworden, eventuell ein viertes Mal. Jetzt wird zur alkoholischen Lösung, die sich in einer Platinschale befindet, etwas destilliertes Wasser und einige Tropfen konzentrierte Pottaschelösung gegeben, zur Trockne verdampft und gelinde geglüht. Der Rückstand wird in 85% Alkohol aufgenommen und unter Wasserzusatz wieder zur Trockne verdampft. Der jetzt in der Platinschale befindliche, kaum sichtbare Rückstand wird vorsichtig geglüht¹⁶ und in 0,3 ccm destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird in ein kleines Röhrchen, das einen inneren Durchmesser von etwa 5 mm hat, übergeführt.

Das Uebergießen des Inhaltes der Platinschale ins Röhrchen läßt sich nicht quantitativ gestalten, da ein Nachspülen vermieden werden muß. Es läßt sich aber empirisch leicht genau feststellen, wie groß die in der Platinschale stets zurückbleibende Flüssigkeitsmenge ist. Bei einer der kolorimetrischen Bestimmung eventuell folgenden Titration wird dieser in der Schale verbliebene Rest selbstverständlich mittitriert.

Das Jod wird mit einem Tropfen Nitritschwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit 0,02 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Das Röhrchen

¹³ Loc. cit.

¹⁴ Bei den meisten Untersuchungen handelt es sich, wenn man zu diesem Punkte gelangt ist, um einen Salzbrei.

¹⁵ Der Pottaschezusatz hat den Zweck, eine leichte Trennung der wässrigen und der alkoholischen Schicht zu bewirken. Alkohol extrahiert.

¹⁶ Das letzte Glühen hat den Zweck, alle organischen Substanzen zu vernichten, da sonst keine reine Farbe der Chloroformlösung beim Ausschütteln erhalten wird.

wird zentrifugiert und die Farbe mit in derselben Weise hergestellten Vergleichsproben verglichen.

Die Genauigkeit beträgt 0,05 γ J. Uebersteigt die Jodmenge 1 bis 2 γ , kann sie mit n/250 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden. Zu diesem Zweck überführt man die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben, oxydiert mit Chlorwasser und verkocht den Ueberschuß. Jetzt wird ein Körnchen KJ und ein Tropfen Stärkelösung zugesetzt und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Bei der Titration wird eine je nach der zu bestimmenden Menge, 0,1 beziehungsweise 1 ccm, in 0,001 beziehungsweise 0,01 ccm geteilte Pipette verwendet. Die Lösung wird bei jedem Versuche frisch gestellt.

Ueber die recht schwierige Darstellung der jodfreien Reagenzien, die natürlich die erste Bedingung für das Gelingen der Versuche darstellt, sei auf die Originalarbeiten verwiesen.¹⁷

¹⁷ Insbesondere Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschr. 139, S. 371 (1923); 152, S. 116 (1924), sowie Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Zeitschrift (1926); Norsk geol. Tidsskrift 9 (1926).

Zum Nachweis der bei Elementverwandlungen durch Atomzertrümmerung entstehenden Produkte.

Von Hans Pettersson, Göteborg.

(Aus dem Institut für Radiumforschung, Wien.)

Der einzige zur Zeit bekannte Weg, eine Elementarverwandlung zu erreichen, ist die Zertrümmerung von Atomkernen mit Alpha-Teilchen aus radioaktiven Stoffen. Dieser Weg, von Sir William Ramsay vorgeahnt, wurde zuerst von Sir Ernest Rutherford mit Erfolg betreten, dem es bekanntlich gelang, aus reinem Stickstoff, sowie weiterhin in Zusammenarbeit mit J. Chadwick aus fünf anderen Leichtelementen, Wasserstoffkerne abzuspalten.¹ Später ist die Arbeit sowohl in Cambridge als hier in Wien weitergeführt worden, mit dem Resultate, daß Wasserstoffabspaltung aus mehr als zwanzig Elementen mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Außerdem ergeben die Wiener Untersuchungen eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß auch andere, und zwar sämtliche bisher untersuchten Elemente, unter ihnen einige von den schwersten des periodischen Systems, zertrümmerbar sind, obschon wegen verschiedener technischer Schwierigkeiten der endgültige Beweis dafür noch nicht gebracht werden konnte.²

Die bisher für den Nachweis der Atomtrümmer beinahe ausschließlich gebrauchte Methode ist die Szintillationsmethode, bei welcher der Anprall der schnell bewegten Wasserstoffkerne, der sogenannten H-Teilchen, auf einen Zinksulfidschirm als schwache Lichtblitze wahrgenommen und gezählt werden. Die kleine Lichtstärke der von H-Teilchen erregten Szintillationen, welche weit gegen die mit Alpha-Teilchen erregten Szintillationshelligkeit zurücksteht,³ stellt dieser Beobachtungsmethode Schwierigkeiten ganz besonderer Art entgegen, welche man in Wien durch Schaf-

¹ E. Rutherford, Phil. Mag. 37, p. 581, 1919; E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. 42, p. 809, 1921; ibid. Vol. 44, p. 417, 1922; vgl. Proc. Phys. Soc., London, Vol. 36, p. 417, 1924.

² H. Pettersson und G. Kirsch, „Atomzertrümmerung“, Akad. Verlagsges., Leipzig 1926.

³ E. Kara-Michailova, Phys. Zeitschr. 25, p. 595, 1924.

fung sehr lichtstarker Szintillationsmikroskope zum Teil überwunden hat.

Neben der Szintillationsmethode hat aber in letzter Zeit die Wilson-Methode Verwendung gefunden, um die Atomtrümmer als Nebelstreifen in einem feuchten, durch rasche Expansion übersättigten Gas sichtbar zu machen.

Dies gelang zuerst einwandfrei dem Rutherford-Schüler Blackett,⁴ der bei Massenaufnahmen von mehreren hunderttausenden von Alpha-Bahnspuren in Stickstoff acht deutliche, aber schwache Bahnen von aus den Stickstoffkernen freigemachten H-Teilchen nachweisen konnte. Neulich ist es Herrn R. Holoubek in Wien gelungen, die Bahnspuren von H-Teilchen aus mehreren Elementen unter Verwendung einer automatisch repetierenden Wilson-Kammer nach Shimizu besonders bequem zu beobachten und diese Methode für quantitative Zählversuche auszubilden.⁵

Auch die direkte Wirkung von H-Teilchen in einer photographischen Schicht, wo sie feine Punktreihen erzeugen, hat für denselben Zweck Verwendung gefunden, und zwar konnte Frau Dr. M. Blau sowohl die Bahnspuren von sogenannten „natürlichen“ H-Teilchen, durch mechanische Stoßwirkung aus alpha-bestrahlten Wasserstoffverbindungen in Bewegung gesetzt, als auch von Atomtrümmern aufnehmen.⁶

Schließlich sind hier in Wien gegenwärtig Versuche in Gang, um die besonders von Greinacher⁷ ausgebildete elektrisch-akustische Zählmethode auch zur Beobachtung von Atomtrümmern auszubilden.

Es handelt sich in allen diesen Fällen um die Beobachtung von einzelnen Atomfragmenten, und zwar immer von H-Teilchen, deren Bewegungsenergie genügend groß ist, um ihre physikalische Wirkungen individuell, d. h. Atom für Atom, nachweisbar zu machen. Es entsteht aber die Frage, ob man nicht auch die bei Dauerbestrahlungen mit Alpha-Teilchen zu erwartenden Abbauprodukte von zertrümmerten Atomen auch auf anderen Wegen, zum Beispiel spektroskopisch oder gar mikrochemisch

⁴ Proc. R. Soc., London, A 107, p. 349, 1925.

⁵ Eine vorläufige Mitteilung über sichtbare Atomtrümmer von Aluminium findet man in den „Naturwissenschaften“ 14, p. 620, 1926.

⁶ M. Blau, Wien, Ber. II A, 134, p. 1925, ebenso wie Zeitschr. für Phys. 34, p. 285, 1925.

⁷ H. Greinacher, Zeitschr. für Phys. 36, p. 364, 1926.

nachweisen könnte. Es käme dabei der durch Kernzertrümmerung abgespaltene Wasserstoff vorerst in Frage.

Die ersten von Rutherford und Chadwick angegebenen Ausbeutezahlen bei Atomzertrümmerungen waren in dieser Beziehung wenig ermutigend. So ergab eine von diesen Autoren im Jahre 1921 veröffentlichte Ausbeuteberechnung, daß, wenn sämtliche Alpha-Teilchen aus einem Gramm Radiumelement während eines ganzen Jahres zu Zertrümmerung von Aluminium verwendet werden, die Gesamtmenge von als H-Teilchen freigemachtem Wasserstoff ein Volumen von nur etwa $0,00017 \text{ mm}^3$ haben würde. Eine drei Jahre später von denselben Verfassern angegebene Ausbeutezahl entspricht ungefähr einer Verdoppelung dieses Wertes. Andererseits haben aber die in Wien, besonders durch E. A. W. Schmidl¹⁸ ausgeführten Messungen viel höhere Ausbeutewerte für die Zahl der aus Aluminium freigemachten Wasserstoffteilchen gegeben. So findet Schmidl als einen Minimalwert für die H-Teilchen, welche mit noch beobachtbarer Geschwindigkeit aus einer Aluminiumschicht äquivalent in Bremsvermögen mit 1 cm Luft, d. h. etwa 0,006 mm dick, beim Durchgang von einer Million Alpha-Teilchen austreten, die Zahl 30, das Fünfzehnfache von dem Werte der Cambridger. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei den Wiener Beobachtungen, dank der dortselbst verwendeten Beobachtungsmethoden, auch H-Teilchen von wesentlich kleinerer Reichweite als die, welche die Cambridger Forscher wahrnehmen könnten, zur Zählung gelangen. Dieser Wert von Schmidl stellt einen unteren Grenzwert dar, indem aller Wahrscheinlichkeit nach eine beträchtliche Zahl von H-Teilchen noch kürzerer Reichweite mitausgesendet werden, welche sich wegen der Schwäche ihrer Szintillationen jeder genauen Zählung entziehen.

Die Beobachtung des durch Atomzertrümmerung freigemachten Wasserstoffes.

Daß die abgespaltenen Atomfragmente, welche die oben erwähnten lichtschwachen Szintillationen erzeugen, wirklich freie, schnell bewegte Wasserstoffkerne sind, wurde zuerst durch magnetische und elektrische Ablenkungsversuche von Rutherford und Chadwick wahrscheinlich gemacht, indem die Messungen innerhalb der allerdings sehr weiten Versuchsfehler-

¹⁸ E. A. W. Schmidl, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, II A, 134, p. 416, 1925; Mitt. d. Ra. Inst. Nr. 178.

grenzen Werte des Quotienten e/m gaben, die mit dem für Wasserstoffkanalstrahlen geltenden übereinstimmten. Mit einer bedeutend höheren Genauigkeit sind ähnliche Messungen in letzterer Zeit hier in Wien von G. Stetter⁹ ausgeführt worden, welcher ein von ihm konstruiertes „Maßenspektroskop“ benutzte und einen bis auf wenige Prozente mit dem Theoretischen übereinstimmenden Wert von e/m für die H-Teilchen aus Aluminium erhielt. Gleichzeitig ergab die aus seinen Messungen berechnete Ausbeute an solchen Teilchen eine innerhalb der Fehlergrenze fallende Übereinstimmung mit dem obenerwähnten Wert von Schmidt.

Ebenso wie der endgültige Beweis, daß die Alpha-Teilchen aus radioaktiven Substanzen tatsächlich Heliumkerne sind, erst durch den direkten Nachweis einer Neubildung von Helium aus radioaktiven Substanzen auf spektroskopischem Wege von Ramsay und Soddy gebracht wurde, so könnte man auch die Bildung von elementarem Wasserstoff als Abbauprodukt von zertrümmerten Atomkernen erst dann als vollkommen sichergestellt ansehen, wenn der spektroskopische oder chemische Nachweis dieses Elements als Neubildung aus anderen mit Alpha-Teilchen bestrahlten Grundstoffe gelänge. Es ist von Interesse, durch eine Ueberschlagsberechnung festzustellen, inwiefern ein derartiger Nachweis unter Verwendung von Bestrahlungsquellen erreichbarer Intensität prinzipiell möglich ist.

Nehmen wir an, daß ein Curie reines Radon, d. h. die mit 1 Gramm Radiumelement in Gleichgewicht stehende Menge Emanation, rund $1,7 \cdot 10^{16}$ Atome von Rn, in einer mit für die Alpha-Teilchen undurchdringliche Aluminiumfolie ausgekleideter Hülle abklingt.¹⁰ Nehmen wir ferner an, daß von den im Aluminium hereingeschossenen, insgesamt zirka $5 \cdot 10^{16}$ Alpha-Teilchen von drei verschiedenen Gattungen, aus Rn, Ra A und Ra C, der letzte Wegzentimeter L. ä. ihrer Bahn für die Zertrümmerung ineffektiv ist,¹¹ so hätte man für jedes zerfallende Radonatom eine Gesamtweglänge in Aluminium von 13 cm L. ä. Mit Schmidts oben an-

⁹ G. Stetter, *ibid.* 135, 61, 1926; *Mitt. d. Ra. Inst.* Nr. 181; *Ark. f. Mat., Astr., Fys.*, Stockholm, 19 B., Nr. 10, 1926.

¹⁰ Auf die nähere Ausführung von den hier angedeuteten Versuchen, wozu zur Zeit Vorbereitungen getroffen werden, soll in diesem Zusammenhange nicht eingegangen werden.

¹¹ Nach Versuchen von Schmidt dürften auch in dem letzten Wegzentimeter der Flugbahn zertrümmernde Kernstöße vorkommen.

geführter Ausbeutezahl würden dabei pro Million Radonatome, d. h. pro je drei Millionen erzeugter He-Atome, rund 400 H-Atome entstehen. Die gesamte erzeugte, aus dem Aluminium durch Erhitzen beziehungsweise Schmelzen freizumachende Wasserstoffmenge wäre also gleich $7 \cdot 10^{12}$ Atome oder, als molekularen Wasserstoff berechnet, etwa $0,00012 \text{ mm}^3$. Diese Wasserstoffmenge wäre wohl an und für sich kaum nachweisbar. Da sie aber in einem Gemisch mit etwa der 10.000fachen Menge Helium vorkäme und, nach Angaben von Ramsay und Collie,¹² Wasserstoff noch bei Anwesenheit von der 100.000fachen Menge Helium spektroskopisch nachweisbar ist, so wäre die Entdeckung des neugebildeten Wasserstoffes bei dem gedachten Versuche prinzipiell durchaus möglich, bei geeigneter Wahl der Dimensionen des Versuchsgefäßes.

Andererseits wären die bei einem solchen Versuch zu überwindenden technischen Schwierigkeiten höchst beträchtlich, vor allem wegen der sehr schwer zu entgehenden Verunreinigungen mit Wasserstoff anderer Herkunft als des durch Zertrümmerung entstandenen. Auch müßte durch besondere Kontrollversuche ohne Bestrahlung des Aluminiums bewiesen werden, daß unter sonst identischen Versuchsbedingungen Wasserstoff anderer Provenienz nicht in vergleichbaren Mengen auftreten könnte. Obschon also der Versuch, durch Atomzertrümmerung erzeugten Wasserstoff auf spektroskopischem Wege nachzuweisen, prinzipiell möglich ist, so muß es als eine sehr schwierige Aufgabe bezeichnet werden, den Versuch vollkommen einwandfrei durchzuführen.

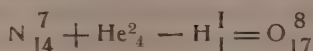
Die Beobachtung von anderen Produkten der Atomzertrümmerung.

Ueber die Entstehung anderer Produkte als Wasserstoff bei der Atomzertrümmerung liegen zur Zeit wenige Anleitungen vor. Versuche von dem Verfasser scheinen darauf hinzudeuten, daß nur ein Wasserstoffkern mit beobachtbarer Geschwindigkeit ausgestoßen wird bei der Zertrümmerung eines Aluminiumkernes.¹³ Die photographischen Aufnahmen von Blackett bestätigen den

¹² W. Ramsay und N. Collie, Proc. R. Soc. 59, p. 257, 1896.

¹³ H. Pettersson, Wien, Ber. II A, 133, p. 573; Mitt. d. Ra. Inst. Nr. 176.

früher hier in Wien gezogenen Schluß,¹⁴ daß bei der Zertrümmerung eine Art Kernsynthese vorkommen kann, indem das anstoßende Alpha-Teilchen an dem vom H-Teilchen verlassenen „Restkern“ haften bleibt, womit ein um drei Masseneinheiten und eine Ladungseinheit vermehrter Kern entstehen würde, also aus zertrümmertem Stickstoff ein Sauerstoffisotop nach dem Schema



wo die Kernladungszahl mit dem oberen, das Atomgewicht mit dem unteren Index angegeben wird.

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß keine weiteren Bestandteile als das H-Teilchen die beiden zusammengeschmolzenen Kerne verlassen, und auch, daß die Verbindung zwischen den letzterwähnten eine dauernde ist.¹⁵ Nimmt man jetzt an, daß auch bei den schweren Atomarten die Zertrümmerung nach diesem Schema verläuft, so müßte man erwarten, daß für jeden ausgestoßenen Wasserstoffkern ein Atom des um eine Atomnummer höheren Elementes entsteht. Der Nachweis ähnlicher schwerer Produkte nach einer der eingehends beschriebenen Methoden stößt auf große Schwierigkeiten wegen ihrer voraussichtlich sehr kurzen Reichweite, vergleichbar mit der der Rückstoßatome beim radioaktiven Zerfall. Nur die aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht der bestrahlten Substanz stammenden neuen Atome könnten deshalb zur Beobachtung gelangen, wodurch die Ausbeute an solchen Teilchen sich außerordentlich ungünstig gestalten müßte.

Man ist demnach wohl auf spektroskopische oder, möglicherweise, mikrochemische Methoden angewiesen, um solche durch Kernaufbau synthetisierten Atomarten nachzuweisen. Wiewohl die letzterwähnten Methoden auf eine früher ungeahnte Empfindlichkeit erhöht worden sind (so läßt sich ja zum Beispiel nach Untersuchungen von Haber¹⁶ Gold noch in Mengen von 0,00001 mg nachweisen), so wären doch die auf Grund von Schmidts Ausbeutezahlen zu erwartenden Mengen der neugebildeten Elemente zu klein, um auch mit einer ähnlichen Empfindlichkeit nachgewiesen zu werden.

¹⁴ H. Pettersson, Wien, Ber. II A, 133, p. 445; Mitt. d. Ra. Inst. Nr. 168; G. Kirsch, Wien, Ber. II A, 133, p. 461; Mitt. d. Ra. Inst. Nr. 169; vgl. Phys. Zeitschr. 26, p. 457, 1925.

¹⁵ Vgl. Müller, Wien, Ber. II A, 135, 1926; Mitt. d. Ra. Inst. Nr. 189

¹⁶ Naturwiss. 14, 405, 1926.

Dagegen scheinen bei der Zertrümmerung von gewissen Elementen, nämlich den Halogenen, spektralanalytische Methoden bessere Aussicht auf Erfolg zu geben. Nehmen wir an, daß Brom, zum Beispiel in Gestalt eines Bromids, einer Alpha-Bestrahlung von der oben erwähnten Intensität ausgesetzt wurde. Die Zahl der transmutierten Atome nehmen wir zunächst gleich der bei Aluminium gefundenen Zahl, voraussichtlich ist sie bei einem schweren Element wie Brom wesentlich höher. Auch nehmen wir an, daß die Kernsynthese bei Brom nach dem oben für Stickstoff geltenden Schema verläuft. Wir mußten dann erwarten, daß aus dem Brom ein kryptonisotop von der Masse 85 entsteht, und zwar in demselben atomaren Verhältnisse zur Menge des gleichzeitig aus den Alpha-Teilchen entstandenen Heliums, wie wir oben für Wasserstoff aus Aluminium ausgerechnet haben, also etwa 1 : 10.000. Nun ist aber, nach Ramsay,¹⁷ die Anwesenheit von Krypton in einem Gemisch mit Helium noch in einer Verdünnung von 1 : 2.800.000 He spektralanalytisch nachweisbar, also in einer mehr als zweihundertmal größeren Verdünnung, als man nach den oben gemachten Voraussetzungen erwarten würde. Zwar würde die Reinigung der Emanation und die Befreiung der Spektralrohre von gas- oder dampfförmigen Verunreinigungen innerhin beträchtliche Schwierigkeiten bereiten, aber dafür konnte das Auftreten von Krypton anderer Provenienz, wegen der großen Seltenheit dieses Elements, als ausgeschlossen angesehen werden.

Ein ähnlicher Versuch mit einer Iodverbindung anstatt eines Bromids wurde, unter Voraussetzung der Gültigkeit der oben angegebenen „Verschiebungsregel“ auch bei diesem Element, zu einer Bildung von Xenon führen. Ueber die Grenzen der Empfindlichkeit der spektroskopischen Probe bei diesem Element fehlen genauere Angaben. Aller Wahrscheinlichkeit nach verhält es sich wohl dem Krypton ähnlich, möglicherweise wäre Xenon in einem Gemisch mit reinem Helium in noch kleineren Mengen nachweisbar.¹⁸

¹⁷ W. Ramsay, „Vergangenes und künftiges aus der Chemie“, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1909, p. 247.

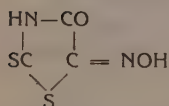
¹⁸ Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhange zu bemerken, daß unter die von Cameron und Ramsay, Proc. R. Soc. 81, p. 210, 1908, der Radiumemanation zugeschriebenen 55 Spektrallinien 34 sich später als dem Element Xenon zugehörig erwiesen haben. Vgl. Watson, Proc. R. Soc. 83, p. 50, 1910.

Grundlegend für die vorangehenden Betrachtungen ist die Annahme, daß die Ausbeute an verwandelten Atomen mit der von Schmidt angegebenen Anzahl von mittelst der Szintillationsmethode beobachtbaren H-Teilchen übereinstimmt. Abgesehen von der schon erwähnten Tatsache, daß die Ausbeute bei einem Element von wesentlich größerem Atomgewicht als Aluminium wahrscheinlich selbst größer ist, so ist aber nochmals zu betonen, daß der Ausbeutewert von Schmidt nur einen unteren Grenzwert bezeichnet, welcher mit verfeinerten Beobachtungsmitteln in die Höhe wachsen wird. Außerdem ist es aber sehr wohl möglich, daß die Zahl der durch Kernzertrümmerung verwandelten Atome noch viel höher ist als die Zahl der überhaupt beobachtbaren losgerissenen H-Teilchen. Wenn letztere nämlich eine wesentlich kleinere Geschwindigkeit als 10^9 cm/sek. besitzen, sind sie weder nach der Szintillationsmethode noch nach irgend einer anderen zur Zeit entwickelten Methode nachweisbar. Da Versuche von Schmidt, eine Minimalreichweite von den Atomtrümmern zu finden, bis jetzt nur negative Resultate ergeben haben, so ist es, nach der Gestalt der von ihm für die H-Teilchen gefundenen Absorptionskurven zu beurteilen, wohl möglich, daß eine zahlreiche Gruppe von ganz langsamen H-Teilchen aus Aluminium unter intensiver Alpha-Bestrahlung losgerissen werden. Trifft dasselbe auch bei den schwereren Elementen zu, so müßte die bei dem gedachten Versuche zu erwartende Kryptonmenge die hier berechnete wesentlich, vielleicht um ein Vielfaches übertreffen. Unter derselben Voraussetzung wäre es dann weiter auch denkbar, daß man die Methoden der Mikrochemie zum Nachweis und zur Messung der bei Atomzertrümmerungen entstehenden, zur Zeit unbekannten, Produkte verwenden könnte.

Ueber eine neue Methode zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers.

Von Fritz Feigl und Ignaz Pollak.

(Aus dem chem. Laboratorium des Vereines „Volksheim“, Wien XVI.)



Auf die Verwendung des wasserlöslichen Isonitroso-Rhodanins, einem spezifischen Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Silber hat der Eine von uns schon früher hingewiesen.¹ Auch die Stammsubstanz der genannten Verbindung, das Rhodanin,² hat die gleichen, analytisch auswertbaren Eigenschaften und gibt mit Ag⁺ in salpetersaurer Lösung eine kristallinische gelblichweiße Fällung von Silberrhodanin (Ag₃C₂S₂NO), die quantitativ ist. Das Isonitroso-Rhodanin als auch das Rhodanin sind bei Abwesenheit von Hg- (i- und o-)Salzen unter den analytischen Arbeitsbedingungen als Spezialreagenzien auf Silber zu bezeichnen; die Empfindlichkeit eines mit diesen Verbindungen erwirkten Nachweises übertrifft wesentlich die der AgCl-Reaktion, ganz abgesehen davon, daß letztere bei kleinen Ag-Konzentrationen durch eine hohe Azidität oder Ueberschuß von Cl⁻ sehr nachteilig beeinflusst wird. Die bisher zumeist übliche gravimetrisch-mikrochemische Ag-Bestimmung als AgCl leidet daher nicht bloß unter den eben erwähnten Uebelständen, sondern hat auch den Mangel, daß der Ag-Gehalt in der Wägungsform relativ hoch, nämlich 75,26% ist; demgemäß ist die Ag-Bestimmung unterhalb einem Gehalt von 1 mg Ag mit genügender Sicherheit nicht mehr durchführbar.³

Die nachfolgend beschriebene Bestimmungsart verwendet das Ag-Rhodanin als Abscheidungs- und Wägungsform; in letzterer ist der Silbergehalt bloß 44,94%, demnach zwei Drittel des Ag-Gehaltes in AgCl. Da die bei der AgCl-Abscheidung zu beachten-

¹ Fr. Feigl, Zeitschr. f. angew. Chem. 39 (1926), S. 393, sowie J. Rothauser, Dissertation, Brünn 1926; dortselbst auch die Festlegung der Ag-spezifischen Atomgruppe, sowie Beschreibung der makrochemischen Ag-Bestimmung, worüber demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll.

² Quecksilbersalze geben mit Rhodanin Niederschläge, die jedoch keine Hg-Rhodanin, sondern wahrscheinlich Hg-Sulfosalze sind, die infolge Zersetzung des Rhodanins entstehen.

³ Siehe auch R. Strebing, Oesterr. Chem.-Ztg. 1915, Nr. 8.

den Fehlerquellen fortfallen, wird es möglich, das Ag aus so verdünnten Lösungen abzuscheiden und zur Wägung zu bringen, in denen die AgCl-Bestimmung bereits versagt. Die Ag-Bestimmung in 1 ccm einer 0,001 n AgNO₃-Lösung gelingt noch anstandslos.

Darstellung des Reagens.

Rhodanin ist nach der Vorschrift von M. Neneki⁴ leicht und in guter Ausbeute darstellbar: Eine wässrige Lösung von 1 Mol. Monochloressigsäure (1:2) und 3 Mol. NH₄CNS werden in einer geräumigen Schale am Wasserbad erwärmt. Bei 70° tritt unter stürmischer Gasentwicklung die Reaktion ein. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei. Umkristallisation aus siedend heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Fp = 168° bis 170°.

Verwendet wurde eine Lösung von Rhodanin in heißem Wasser, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte durch Filtration von ausgeschiedenem Rhodanin befreit worden war; diese Lösung ist lange Zeit haltbar.

Arbeitsvorschrift.

Das Volumen der Probeflüssigkeit im gut gereinigten Fällungsröhrchen soll nicht mehr als 3 bis 4 ccm betragen. Nach Zusatz von 1 bis 3 Tropfen verdünnter HNO₃ (1:10; stärkere Azidität ist zu vermeiden) wird mit einem Ueberschuß der Rhodaninlösung gefällt; es bildet sich sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der sich schnell absetzt. Eine zuweilen auftretende schwache Verfärbung ins Bräunliche beeinträchtigt nicht. Nach 15 bis 30 Sek. Stehen kann in der üblichen Weise durch das Preglsche Halogenfilterröhrchen filtriert werden, was infolge der Beschaffenheit des Niederschlages mühelos gelingt. Gewaschen wird mehrmals mit HNO₃-haltigem Wasser (10 ccm HNO₃ (1:10) auf 100 ccm H₂O) und Alkohol. Durch die verschiedene Oberflächenspannung dieser Waschflüssigkeiten gelingt es leicht, auch die letzten Reste von Niederschlagsteilchen aus dem Fällungsgefäß durch das Heberrohr zu entfernen. Das Waschen ist durch mehrmaliges Nachspülen mit Alkohol und zuletzt mit Aether zu beenden. Das vorher bei 70° bis 75° getrocknete Filterröhrchen wird samt dem Niederschlag im Regenerierungsblock unter Durchsaugen von trockener Luft 6 bis 10 Min. auf die gleiche Temperatur erwärmt. Hierauf wird das

⁴ Journ. f. pr. Ch. (2) 16, 1, 1877.

Filterröhrchen in üblicher Weise feucht und trocken gewischt, vor der Wage 15 Min. liegen gelassen und hierauf gewogen.

Umrechnungsfaktor = 0,44943

(log Faktor) = 0,65266

Beleganalysen.

1. Analyse von AgNO_3 (pro anal.)

Einwage = 5,297 m AgNO_3

Auswage = 7,503 mg Ag-Rhodanin

Ber. = 63,50% Ag

Gef. = 63,66% Ag

2. Analyse einer österreichischen Schillingmünze (Prägejahr 1926)

Enthaltend 63,5 — 64,5% Ag, Rest Cu.

Einwage = 1,040 mg Legierung (in 1 Tropfen konz. HNO_3
gelöst und mit 4 ccm H_2O verdünnt)

Auswage = 1,462 mg Ag-Rhodanin = 63,18% Ag.

3. Bestimmung von Ag in einer AgNO_3 -Lösung.*

1 ccm enthält 0,372 mg Ag.

Nr.	ccm	Auswage in mg	Ag gefunden in mg	Ag berechnet in mg	Differenz in mg
1	5	4,149	1,864	1,860	$\Delta = + 0,004$
2	4	3,292	1,480	1,488	$\Delta = - 0,008$
3	3	2,471	1,111	1,116	$\Delta = - 0,005$
4	2	1,655	0,7438	0,744	$\Delta = - 0,0002$
5	1	0,829	0,3725	0,372	$\Delta = + 0,0005$
6	1	0,833	0,3744	0,372	$\Delta = + 0,0024$
7	1	0,824	0,3703	0,372	$\Delta = - 0,0017$
8	1	0,821	0,3690	0,372	$\Delta = - 0,0003$
9	0,5	0,401	0,1803	0,186	$\Delta = - 0,0057$
10	0,5	0,409	0,1838	0,186	$\Delta = - 0,0022$
11	0,25	0,213	0,0957	0,093	$\Delta = + 0,0022$
12	0,25	0,200	0,0899	0,093	$\Delta = - 0,0031$

Vergleichende Versuche über die Mäule- und Phloroglucin-Reaktion beim Nachweis der Verholzung.

Von E. S i e r s c h.

Aus dem pflanzenphysiolog. Institut der Universität in Wien.
(Nr. 254 der zweiten Folge.)

Zum Nachweis von verholzten Geweben in der Pflanze werden eine Anzahl von Farbenreaktionen verwendet, von denen die Phloroglucin-(Salzsäure-)Probe als eine der sichersten anzusehen ist. Auch die sogenannte Mäule-Reaktion wurde bisher als Ligninreaktion bezeichnet und vielfach angewendet.¹

P. D. S h a r m a² stellte nun die merkwürdige Tatsache fest, daß die letztgenannte Reaktion bei Gymnospermen negativ verlaufe. Mäule,³ der Entdecker dieser Reaktion, führte sie in der Weise aus, daß er eine 1%ige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte auf das zu untersuchende Gewebe einige Minuten einwirken ließ. Dann wurde mit Wasser gewaschen und auf einige Minuten in verdünnte Salzsäure eingelegt. Nach abermaligem Auswaschen wurde der Schnitt Ammoniakdämpfen ausgesetzt oder in eine Ammoniaklösung eingelegt. Bei verholzten Geweben hat Mäule immer Rotfärbung der Membranen beobachtet. Er untersuchte nach dieser Methode eine Anzahl von Pflanzen, von den Pteridophyten aufwärts bis zu den Angiospermen (Mono- und Dikotyledonen) und fand bei allen untersuchten Arten Rotfärbung der verholzten Gewebsteile. Allerdings betont er, daß die Reaktion bei den Koniferen nicht „in so hervorragender Weise“ wie bei den anderen untersuchten Objekten auftrat. Doch soll auch hier bei „kürzerer Einwirkung kalter Lösung“ — er sagt an dieser Stelle nicht, wie lange er die Permanganatlösung einwirken ließ — Rotfärbung eingetreten sein. Später spricht er von einer Einwirkung von 6 bis 10 Minuten bei Koniferen, während er zu Beginn seiner Arbeit meint, die normale Einwirkungsdauer sei 5 Minuten, immer eine 1%ige Permanganatlösung vorausgesetzt. Es scheint also hier ein Widerspruch zu liegen.

¹ H. M o l i s c h, Mikrochemie der Pflanze (III. Aufl., 1923).

² P. D. S h a m a, Botanical Abstracts, Vol. 14, 1925; Journ. Forest., 20, 1922.

³ C. Mäule: Das Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat. Habilitationsschrift der Techn. Hochschule Stuttgart, 1901.

Neben der Manganatreaktion beobachtet Mäule das Verhalten derselben Pflanzen gegen Phloroglucinsalzsäure und fand, daß beide Reagenzien meist gleiche Teile des Gewebes rot färben. Einige Ausnahmen, die angeführt werden, ergaben, daß „in manchen Fällen bei bestimmten Elementen mit Phloroglucin die Färbung unterbleibt oder doch nur schwach eintritt, während die Manganatreaktion eine intensive Färbung hervorruft oder umgekehrt“. Schon auf Grund dieser Tatsache kommt Mäule zu dem Schlusse, die Manganatreaktion sei durch einen anderen Stoff bedingt wie die Phloroglucinsalzsäurereaktion. Bestärkt wird er in seiner Ansicht durch die Beobachtung, daß verholztes Gewebe nach Behandlung mit Hydroxylamin die Phloroglucinsalzsäurereaktion nicht mehr, wohl aber die Manganatreaktion gibt.

Immerhin wurde die Mäule-Probe als eine Reaktion auf Lignin angesehen. Erst P. D. Sharma⁴ konnte bei einer größeren Anzahl von Gymnospermen feststellen, daß hier mit $\text{KMnO}_4 - \text{HCl} - \text{NH}_4\text{OH}$ nie Rotfärbung auftrat. Sharma untersucht im ganzen 68 verschiedene Arten, darunter 27 Gymnospermen, die mit Kaliumpermanganat nur gelbe bis braune Färbung gaben, die übrigen Arten, „Angiospermen einschließlich einer Monokotyle,“ zeigten alle positiven Ausfall der Mäule-Probe.

Auch A. Fietz,⁵ welcher zwar fossile Hölzer untersuchte, fand, daß die Mäule-Reaktion bei Nadelhölzern mit einer einzigen Ausnahme (*Abietoxylon silesiacum* aus Oberschlesien) ausblieb, während sie bei Laubhölzern immer gut gelang.

Andere Forscher⁶ betonten übrigens auch die Unverlässlichkeit der Farbenreaktionen im allgemeinen, der Mäule-Reaktion im besonderen. Jedenfalls treten bei den verschiedensten Stoffen mit den sogenannten Ligninreagenzien Färbungen auf. Czapek⁷ fand zum Beispiel bei 22 verschiedenen Stoffen (Phenolen, Aldehyden und Säuren) mit Phloroglucinsalzsäure Rotfärbung. Er ist der Ansicht, daß man daraus noch nicht auf die Zusammensetzung des Stoffes schließen könne, welcher im Holz die Färbung bedingt.

⁴ Loc. cit.

⁵ A. Fietz, Fossile Hölzer aus Schlesien, Wien 1926. Jahrbuch der geologischen Bundesanstalt, 76 Band.

⁶ Wisselingh, Die Zellmembran, Handbuch der Pflanzenanatomie, R. Linsbauer, Cytologie, Band III/2, 1924.

⁷ Czapek, Ueber die sogenannte Ligninreaktion des Holzes, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 1899.

Außerdem müßte man dann auch *Asa fétida* als verholzt ansehen, was es aber nicht ist.

Ob bei der Mäule-Reaktion KMnO_4 , HCl oder NH_3 ersetzbar sei, darüber gehen die Ansichten der einzelnen Forscher auseinander. Mäule selbst meint, daß nur NH_3 durch KOH oder NaOH zu ersetzen sei. Nach anderen Aussagen soll KMnO_4 durch Chromsäure und HCl durch andere Säuren substituiert werden können. Wisselingh^s macht darauf aufmerksam, daß in vielen Fällen Rottfärbung von Hölzern eintrat, wenn sie mit einer, mit Essigsäure angesäuerten Natriumhypochloritlösung und nach deren Entfernung mit Ammoniak behandelt wurden.

Angeregt durch die Arbeit Sharmas wurden die vorliegenden Untersuchungen begonnen und es wurde versucht, festzustellen, ob nicht gewisse Pflanzenfamilien oder Arten durch das Vorhandensein des Stoffes charakterisiert sind, welcher die Mäule-Reaktion verursacht, beziehungsweise dessen Fehlen das Ausbleiben der Reaktion bedingt. Die Versuche wurden auf möglichst viele Pflanzenfamilien ausgedehnt. Weiterhin wurde das Verhalten einer Anzahl organischer Substanzen gegen das Mäule-Reagens festgestellt. Parallel dazu wurde die Phloroglucinsalzsäurereaktion angewendet, um Vergleiche zwischen beiden Reaktionen ziehen zu können.

Mikrochemische Untersuchungen.

Die Manganatreaktion wurde genau in der von Mäule beschriebenen Weise an den hier zu besprechenden Objekten durchgeführt. Es wurden also in eine 1%ige KMnO_4 -Lösung die Schnitte auf 4 bis 6 Minuten eingelegt. Nachher wurde der Schnitt gut ausgewaschen, dann fast ebenso lang wie mit Permanganat mit verdünnter HCl behandelt, wobei vollkommene Entfärbung des vorher dunkelbraunen Schnittes eintrat. Das abermals gut ausgewaschene Stückchen wurde nun Ammoniakdämpfen ausgesetzt, oder es wurde unter das Deckgläschen Ammoniak zugesetzt, wobei bei positivem Ausfall der Reaktion intensive Rottfärbung festzustellen war. Bei negativem Verlauf färbten sich die Gewebe graubraun bis dunkelbraun.

Begonnen wurde mit der Untersuchung der Thallophyten und Bryophyten, die sämtlich ein unverholztes Gewebe besitzen und daher auch negativen Ausfall der Phloroglucinreaktion aufwiesen. Ebenso verlief auch die Manganatreaktion negativ. (Tabelle I.)

^s Loc. cit.

Tabelle I. Verlauf der Reaktionen bei:

N a m e	Mäule	Phloroglucin- Salzsäure	$\text{NaOCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ + NH_4OH
Thallophyten:			
Penicillium	— *	— *	
Aspergillus	—	—	
Cladophora	—	—	
Psalliota campestris	—	—	
Cetraria islandica	—	—	
Bryophyten:			
Marchantia	—	—	
Lunularia	—	—	
Unium	—	—	
Leucobryum	—	—	
Pteridophyten (Filicinae):			
Aspidium Lomhitis	—	+	
„ Lobatum	—	+	
„ Aculeatum	—	+	
„ Thelypteris	—	+	
„ Filix mas	—	+	
„ rigidum	—	+	
„ crenatum	—	+	
„ cristatum	—	+	
„ spinulosum	—	+	
Cystopteris montana	—	+	
„ fragilis	—	+	
Woodsia ilvensis	—	+	
„ hyperbarea	—	+	
Struthiopteris germanica	—	+	
Nephrolepis exaltata	—	+	
Gleichenia polypodioides	—	+	
Lygodium japonicum	—	+	
Osmunda regalis	—	+	
Batrachium matricarioides	—	+	
Polypodium vulgare	—	+	
„ aureum	—	+	
Notochlaena marantae	—	+	
Acrostichum lauginosum	—	+	
Allosarus crispus	—	+	
Adiantum capillis veneris	—	+	—
Cheilanthes odorater	—	+	
Pteris aquilina	—	+	
„ serrulata	—	+	
„ elegans	—	+	
„ cretica	—	+	
Athyrium filix femina	—	+	
Polypodium alpestre	—	+	
Blechnum boreale	—	+	
Equisetinae:			
Equisetum arvense	—	+	—
„ hiemalis	—	+	—
„ ramosum	—	+	—
Lycopodinae:			
Lycopodium selago	—	+	—
„ annotinum	—	+	—
„ clavatum	—	+	—

* Zeichenerklärung: + = Rotfärbung; — = Braunfärbung.

N a m e	Mäule	Phloroglucin- Salzsäure	NaOCl + CH ₃ COOH + NH ₄ OH
Selaginella cuspidata	+	+	—
„ spinulosa	—	+	—
„ helvetica	—	+	—
„ Marteusii	+	+	—
„ deuticulata	+	+	—
„ caesia	+	+	—
Psilotum undum	—	+	—
Gymnospermen:			
Cycas revoluta	—	+	—
„ circinalis	—	+	—
Encephalartos caffa	—	+	—
Ceratozamia brivifrons	—	+	—
„ mexikana	—	+	—
Zamia integrifolia	+	+	—
Gingko biloba	—	+	—
Juniperus communis	—	+	—
Taxus baccata	—	+	—
Picea excelsa	—	+	—
Abies pectinata	—	+	—
Larix europea	—	+	—
Pseudotsuga Douglasii	—	+	—
Cephalotaxus	—	+	—
Kryptomeria japonica	—	+	—
Thuja gigantea	—	+	—
Ephedra	+	+	—
Angiospermen (Dikotyledonen):			
Robinia pseudoacacia	+	+	+
Aesculus hippocastrium	+	+	+
Quercus pedunculata	+	+	+
Salix viminalis	+	+	+
Ilex aquifolium	+	+	—
Eleagnus angustifolius	+	+	—
Papaver rhoeas	+	+	—
Euphorbia stricta	+	+	—
Pavetta caffra	+	+	—
Vegetabilische Seide	—	+	—
Castalia alba	+	+	—
Nuphar luteum	—	+	—
Monokotyledonen:			
Hyphaene thebaica	+	+	—
Kentia	+	+	—
Phoenix	+	+	+
Philodendron pertusum	+	+	—
Ariopsis peltata	+	+	—
Tradescantia guianensis	—	+	—
Bowiea volubilis	—	+	—
Iris versicolor	+	+	—
Tulipa Gesneriana	+	+	—
Platanthera chlorantha	—	+	—
Cypripedium calceolus	+	+	—
Alopecurus pratense	+	+	—
Cyperus alternifolius	+	+	—

Von den Pteridophyten aufwärts tritt bei Behandlung mit Phloroglucinsalzsäure in den verholzten Geweben immer Rotfärbung auf. Interessant ist es nun, zu beobachten, wie sich die entsprechenden Gewebe gegen die Mäule-Reaktion verhalten. Zur Untersuchung gelangte teils frisches, teils Herbarmaterial, was keinen Unterschied im Verlaufe der Reaktion bedingt, wie an verschiedenen Objekten festgestellt werden konnte, die sowohl frisch als auch in getrocknetem Zustand untersucht wurden.

Bei allen untersuchten Farnen trat keine Rotfärbung nach Mäule ein. Die Spiralgefäße färbten sich höchstens graubraun bis dunkelbraun. Ebenso trat nur Braunfärbung bei den verschiedenen Equiseten und Lycopodiaceen ein. Im Gegensatz dazu fand Mäule bei den von ihm untersuchten Farnen und Equiseten Rotfärbung der verholzten Gewebepartien. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß erst bei Selaginellaarten in 4 unter 6 Fällen deutliche Rotfärbung der Spiralgefäße eintrat. (Tabelle I).

Die Gymnospermen zeigten gegen die Mäule-Reaktion nicht immer das gleiche Verhalten. Untersucht wurden Stammstücke, die bei den Cycadeen mit einer Ausnahme (*Zamia integrifolia*) negative Reaktion zeigten, ebenso bei *Ginkgo biloba* und bei den verschiedenen Koniferen. Dagegen verlief die Reaktion bei *Ephedra* bei Geweben aus dem Stamm positiv.

Tabelle II. Verlauf der Reaktionen bei Spaltöffnungen von:

N a m e	Mäule	Phloroglucin-Salzsäure	$\text{NaOCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ + NH_4OH
<i>Cycas revoluta</i>	—	+	
„ <i>circularis</i>	—	+	
<i>Encephalartos caffa</i>	+	+	
<i>Cerafotamia brevifrons</i>	+	+	
„ <i>mexicana</i>	+	+	
<i>Zamia integrifolia</i>	+	+	
<i>Ginkgo biloba</i>	—	+	
<i>Taxus baccata</i>	—	+	
<i>Pseudotsuga Douglasii</i>	—	+	
<i>Cephalotaxus</i>	—	+	
<i>Ephedra</i>	+	—	
<i>Pavetta caffra</i>	—	—	
<i>Papaver rhoeas</i>	—	—	
<i>Euphorbia stricta</i>	—	—	
<i>Ariopsis peltata</i>	—	—	
<i>Philodendron pertusum</i>	+	+	
<i>Iris versicolor</i>	—	—	
<i>Cypripedium calceolus</i>	—	—	
<i>Tulipa Gesneriana</i>	—	—	

Merkwürdig ist dann das Verhalten der Spaltöffnungen bei den oben genannten Pflanzen gegen Kaliumpermanganat und Phloroglucinsalzsäure (Tabelle III). Letztere Reaktion zeigte Rotfärbung bei den Cycadeen, bei Ginkgo, bei den Koniferen; dagegen verlief sie vollkommen negativ bei Ephedra. Die Mäule-Reaktion war bei zwei Cycadeen negativ, bei den übrigen positiv, bei Ginkgo und Koniferen negativ, bei Ephedra stark positiv. Es sei hier vorläufig besonders auf das Verhalten der Ephedra-Spaltöffnungen hingewiesen.

Bei den Angiospermen verläuft dann Phloroglucin- und Mäule-Reaktion fast immer parallel; eine Ausnahme bildet hier nur Nuphar luteum, bei welcher negativer Ausfall der Manganatprobe festgestellt wurde.

Bei Nuphar und Castalia konnte auch Färbung der Grundgewebshaare beobachtet werden, bei beiden aber in verschiedener Weise. Mit Phloroglucinsalzsäure verlief die Reaktion positiv, mit Permanganat bei Castalia positiv, bei Nuphar negativ. Grundgewebshaare, welche nur die Mäule-Reaktion positiv gaben, wurden später auch bei Philodendron beobachtet.

Auch Samenhaare von Asclepiasarten, die sogenannte vegetabilische Seide, wurden untersucht. Sie färbten sich in Phloroglucinsalzsäure schon rot, mit KMnO_4 trat überhaupt keine Färbung ein.

Bei den Monokotylen verlief die Phloroglucinsalzsäure-Reaktion immer positiv, mit Permanganat trat vielfach Rotfärbung ein, mit Ausnahme von Tradescantia, Bowtea und Platanthera. Die Blattepidermis, die in einigen Fällen ebenfalls untersucht wurde, ergab bei Spaltöffnungen mit Phloroglucinsalzsäure immer negativen Verlauf der Reaktion, mit dem Mäule-Reagens nur bei Philodendron Rotfärbung, in den übrigen Fällen nur Braunfärbung.

Aus den hier angeführten Beispielen kann geschlossen werden, daß die Mäule-Reaktion bei niederen Pflanzen überhaupt nicht eintritt, selbst in vielen Fällen, in welchen die Phloroglucinsalzsäureprobe schon positiv verläuft (Farne). Etwas höher im System fällt schon hin und wieder positiver Verlauf der Mäule-Reaktion auf (Selaginella, Gymnospermen). Bei den Dikotyledonen tritt fast immer die Manganatreaktion positiv auf (eine Ausnahme, Nuphar luteum), während bei den Monokotyledonen wieder öfters negativer Ausfall der Mäule-Probe zu beobachten ist.

Der meist negative Verlauf der Mäule-Reaktion bei so vielen Pteridophyten und Gymnospermen legte nahe, zu versuchen, ob

nicht durch Variation der Versuchsbedingungen doch noch Rotfärbung erzielt werden konnte. Es wurden nun Schnitte von Juniperusholz von einer Minute aufwärts bis zu einer halben Stunde in einer 1%igen KMnO_4 -Lösung belassen und diese Schnitte dann weiter, wie Maule beschreibt, behandelt. Das Resultat war immer ein negatives. Die Dauer der Einwirkung der Permanganatlösung ist also innerhalb nicht zu weiter Grenzen (mehrere Stunden) für den Ausfall der Reaktion belanglos. Ebenso zeigten Dikolyledonenhölzer auch nach längerer Einwirkung von KMnO_4 noch schöne Rotfärbung.

Was die Ersetzbarkeit anbelangt, kann gesagt werden, daß KMnO_4 allein durch kein anderes Oxydationsmittel substituiert werden kann. In dieser Richtung wurden Versuche mit 3%igem und 30%igem H_2O_2 und mit Chromsäure gemacht. Der Verlauf der Reaktion war dabei immer negativ. Auch Maule, der mit Chlorwasser Versuche anstellte, erhielt ein negatives Ergebnis.

Doch kann die Beobachtung Wisselinghs bestätigt werden, daß KMnO_4 und HCl gleichzeitig in manchen Fällen durch NaOCl und CH_3COOH zu ersetzen ist, doch dürfte letztgenannte Reaktion durch einen anderen Stoff wie die Maule-Probe verursacht werden, da beide Reaktionen nicht immer parallel verlaufen (Tabelle II).

Daß Ammoniak durch NaOH oder KOH ersetzt werden kann, betont schon Maule selbst, und kann bestätigt werden.

Es wurde nun versucht, den Stoff, welcher die Manganalreaktion verursacht, zu extrahieren. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Experimente angestellt.

1. Schnitte von Robinaholz wurden fünf Viertelstunden in destilliertem Wasser gekocht; danach verlief die Reaktion nach Maule und mit Phloroglucinsalzsäure positiv, ebenso nach mehrstündigem Kochen. Der wässrige Extrakt gibt mit dem Maule-Reagens keine Rotfärbung.

2. a) Schnitte von Robinaholz wurden in konzentriertem Alkohol 35 Minuten gekocht; dann wurde das Holz der Maule- und Phloroglucinprobe unterworfen. Beide Reaktionen verliefen positiv. Der alkoholische Extrakt gibt mit Phloroglucin Rosafärbung, die aber bald verschwindet.

b) Nach zweistündigem Kochen von Robinaholz waren beide Reaktionen wieder positiv, ebenso nach dreistündigem Kochen. Auch der alkoholische Extrakt ergab wie im ersten Falle mit

Phloroglucin bald verschwindende Rotfärbung. Die Mäule-Probe konnte hier natürlich nicht im Extrakt durchgeführt werden, da KMnO_4 mit Alkohol an sich schon reagiert.

3. Schnitte von Robiniaholz wurden mit Eau de javelle behandelt; nach drei Minuten war die Mäule- und Phloroglucinreaktion positiv, ebenso nach einer Einwirkung von 10, 15 und 20 Minuten. Nach 20stündiger Einwirkung war die Mäule-Reaktion noch positiv, die Phloroglucinreaktion negativ. Nach 48 Stunden verliefen beide Reaktionen negativ.

4. a) Schnitte von Robiniaholz wurden mit 3% H_2O_2 zirka 30 Minuten erwärmt. Die danach angestellte Mäule-Reaktion ergab ein positives Resultat. Die Phloroglucinreaktion war negativ.

b) Schnitte von Fichten- und Wacholderholz ergaben analoge Resultate. Die Mäule-Probe verlief vor wie nach der Behandlung mit 3%igem H_2O_2 negativ, wie bei den übrigen untersuchten Koniferen. Die Phloroglucinreaktion war vor dem Erwärmen mit 3%igem H_2O_2 positiv, nachher negativ.

Aus den so gewonnenen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Phloroglucinsalzsäurereaktion durch einen anderen Stoff wie die Mäule-Reaktion verursacht wird. Besonders deutlich zeigt sich dies in Fällen, bei welchen die Phloroglucinreaktion bereits negativ ist, die Mäule-Reaktion aber positiv ausfällt.

Tabelle III. Verlauf der Reaktionen bei organischen Substanzen:

N a m e	Mäule	Phloroglucin- Salzsäure	$\text{NaOCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ + NH_4OH
Brenzkatechin	—	—	—
Resorcin	+	—	—
Hydrochinon	—	—	—
Pyrogallol	—	—	—
Phloroglucin	+	—	—
Gallussäure	—	—	rosa rot gelbstichig
Guajacol	—	—	—
Vanillin	—	+	—
Koniferin	—*	+	—
Eugenol	—	+	—
Saccharin	—	—	—
Glycerin	—	—	—
Brenztraubensäure	—	—	—
Formaldehyd	—	—	—

Zeichenerklärung: Rotfärbung = +; keine Rotfärbung = —.

* Grafe stellte im Gegensatz hiezu Rotfärbung fest; siehe: Kürschner: Zur Chemie der Ligninkörper, Brünn 1925, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, W. Herz, Breslau, Band XXVIII.

Makrochemische Untersuchungen.

Um sich annähernd ein Bild über den Stoff, welcher die Mäule-Reaktion verursacht, machen zu können, wurde das Verhalten einer Reihe von organischen Substanzen gegen KMnO_4 — HCl — NH_3 untersucht (Tabelle III). Ein positives Ausfallen der Reaktion, also Rotfärbung, konnte nur bei Phloroglucin und Resorcin festgestellt werden (Tabelle III). Zu den Untersuchungen wurden die Substanzen für die Mäule-Reaktion in wässriger Lösung bei möglichst großer Konzentration verwendet. Parallel dazu wurde in alkoholischer Lösung oder mit der Substanz selbst die Phloroglucinprobe durchgeführt. Es konnte auch hier festgestellt werden, daß es nicht dieselben Stoffe sind, welche das positive Ausfallen der Mäule- und der Phloroglucinreaktion verursachen. Ein Aufschluß über die Substanzen, welche im Gewebe der Pflanze die Rotfärbung mit KMnO_4 bedingen, konnte aber auf diese Weise natürlich noch nicht gewonnen werden.

Zusammenfassung.

Angeregt durch die Arbeit S h a r m a s,⁹ wurden vergleichende Versuche über die Phloroglucin- und Mäule-Probe an verholzten Geweben unternommen. Was Sharma an den Gymnospermen festgestellt hatte, kann bestätigt werden. Außerdem wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Die Mäule-Probe wird durch einen anderen Stoff wie die Phloroglucinreaktion hervorgerufen und kann nicht als Reaktion auf verholzte Membranen angesehen werden.

Bewiesen wird dies dadurch, daß die Rotfärbung mittelst des Mäule-Reagens auch dann zustande kommt, wenn die Phloroglucinreaktion negativ verläuft. Dies tritt in der nicht vorbehandelten Pflanze vielfach auf und konnte künstlich durch Behandlung von Schnitten mit Stoffen hervorgerufen werden, welche das Lignin in dem Gewebe zerstören. Die Phloroglucinreaktion ist dann negativ, die Mäule-Reaktion noch positiv. Auch verschiedene organische Substanzen, welche mit Phloroglucinsalzsäure Rotfärbung zeigten, ergaben negativen Verlauf der Mäule-Probe.

Wenn man im Pflanzenreiche von der untersten Stufe aufwärts steigt, so setzt die Rotfärbung mit dem Mäule-Reagens erst bei manchen Selaginellaarten ein — bei einigen konnte nur Braun-

⁹ Loc. cit.

färbung beobachtet werden — während die Phloroglucinreaktion schon von den Farnen angefangen positiv verläuft. Die Gymnosperme weisen ganz vereinzelt positiven Ausfall der Manganatreaktion auf. Erst bei den Dikotyledonen herrscht positiver Verlauf der Mäule-Probe vor; eine Ausnahme ergab hier nur *Nuphar luteum*. Bei den Monokotyledonen konnte wieder öfters nur Braunfärbung mit KMnO_4 festgestellt werden.

Es sei also nochmals betont, daß der Stoff, welcher die Mäule-Reaktion bedingt, zwar vielfach im verholzten Gewebe vorkommt, jedenfalls aber kein kennzeichnendes Merkmal des Holzes darstellt.

Ueber Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Titan, Zirkonium und Thorium.

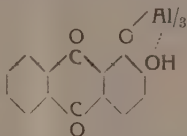
Von F. Pavelka.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Radiowerkes von E. Schrack, Wien.)

Gelegentlich der Durchführung von Mineralanalysen machte sich infolge der zur Verfügung stehenden kleinen Substanzmengen das Bedürfnis nach einem mikrochemischen Nachweis für die Elemente Titan, Zirkonium und Thorium geltend.

Im Buche von Behrens-Kley¹ sind wohl Reaktionen auf diese Elemente angegeben. Für Titan² ist hier nur eine Fällungsreaktion, nämlich als Rubidium- oder Kaliumfluortitanat $(\text{RbK})_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angeführt, doch läßt die Empfindlichkeit der Reaktion so viel zu wünschen übrig, daß dieselbe für einigermaßen verdünnte Lösungen nicht zu empfehlen ist. Für Thorium³ ist nur das Thallothoriumkarbonat als Schlußreaktion zweckmäßig, welches häufig in kleinen, schwer erkennbaren Körnern ausfällt. Empfindlichkeiten sind in beiden Fällen nicht angegeben. Die Fällung des Zirkoniums⁴ gelingt dagegen noch als Kaliumzirkoniumoxalat $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wenn nur 0,01% Zirkoniumsulfat in Lösung ist.

Nach Untersuchungen von F. Feigl und R. Stern⁵ reagiert Alizarin mit den Sesquioxiden unter Bildung intensiv gefärbter Verbindungen („Farblacke“), denen die Konstitution sogenannter Innerkomplexsalze zukommt, zum Beispiel:



Von der Ueberlegung ausgehend, daß im Sinne der zuerst von F. Feigl entwickelten Vorstellungen über Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität die in den

¹ Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, I. Teil, Leipzig 1921.

² Ebenda, S. 111.

³ Ebenda, S. 115.

⁴ Ebenda, S. 112.

⁵ Ztschr. f. anal. Chemie 61, 9 (1921).

Alizarinderivaten enthaltenen orthoständigen OH-Gruppen von spezifischer Wirkung auf hydrolysierbare Metallsalze sein könnten, war es naheliegend, zu untersuchen, ob auch die Elemente Titan, Zirkonium und Thorium mittelst Alizarin nachzuweisen sind. Tatsächlich geben die Hydroxyde der genannten Elemente⁶ mit Alizarin intensiv gefärbte Verbindungen, welche einen Nachweis in Form einer Tüpfelreaktion gestatten, der die bisher bekannten Nachweise an Empfindlichkeit bei weitem übertrifft.

Ausführung der Bestimmung: Man bereitet Reagenzpapier vor durch Tränken von dichtem quantitativem Filtrierpapier mit einer alkoholischen Alizarinlösung und Trocknen desselben. (Dieses Papier kann vorrätig gehalten werden.) Auf dieses Papier bringt man mit einer Pipette einen kleinen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, die nur schwach sauer sein soll, und läßt den Tropfen ruhig aufsaugen. Wenn man den Fleck nun über eine Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung hält, bildet sich das Metallhydroxyd und damit wird gleichzeitig der Farbblack sichtbar und tritt vollends hervor, wenn man das Filter bei mäßiger Temperatur in einem Trockenschrank trocknet. Störend wirken alle Stoffe, die die Fällung als Hydroxyd verhindern.

Sehr bewährt hat sich eine kleine „Tüpfelprouvette“ zum Lösen sehr kleiner Substanzmengen. Sie gestattet, die Substanz



mit möglichst wenig Lösungsmittel ökonomisch auf das Reagenzpapier zu bringen. Auch kann man sie, bei passender Wahl der Dimensionen, zum Eindampfen kleiner Flüssigkeitsmengen (wobei man vorteilhaft langsam Luft durchsaugt) benützen, wenn beabsichtigt ist, danach eine Tüpfelreaktion auszuführen.

Die Empfindlichkeiten und Erfassungsgrenzen⁷ für den mit Alizarin zu bewerkstelligenden Nachweis sind in folgender Tabelle angegeben:

⁶ Ebenso wie Cer.

⁷ Bezüglich dieses Begriffes siehe Mikrochemie, I, 4.

	Alizarinnachweis		Farbe des Lackes	Kristallfällung nach Behrens-Kley
	Erfassungsgrenze ^s	Empfindlichkeit ^s		
Ti	0,18	1: 166.000	rotviolett	—
Zr	0,29	1: 103.000	himberrot	ca. 1: 20.000
Th	0,24	1: 125.000	violett	—

Hat man etwas mehr Substanz zur Verfügung, zum Beispiel mehrere Kubikzentimeter einer Lösung (die auch etwas verdünnter sein kann als oben angegebenen Zahlen entspricht), so kann der Nachweis vorteilhaft so geführt werden: Man versetzt die Probe mit etwas Alizarin und fügt verdünntes Ammoniak in geringem Ueberschuß hinzu, kocht auf und filtriert durch ein möglichst kleines Filter und wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser heiß aus. Am Filter ist dann der Farblack deutlich zu sehen.⁹

Die beschriebenen Nachweise werden durch die angeführten Zahlen als mikrochemische gekennzeichnet und sie erbringen neuerlich den Beweis für die Brauchbarkeit der Tüpfelanalyse.

Ueber im Gang befindliche Versuche zur Trennung und quantitativen Bestimmung dieser Elemente wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

^s Diese Werte stellen keine Grenzwerte dar, sondern Werte, wie sie bei Bestimmungen tatsächlich erreicht wurden. Bei diesen Verdünnungen ist der Nachweis noch deutlich.

⁹ Es hat sich auch bei gravimetrischen Bestimmungen von Al, Th usw. als vorteilhaft erwiesen, vor dem Fällern Alizarin zuzusetzen. Die intensive Färbung der Fällung erleichtert, besonders bei kleinen Mengen, das Sammeln auf dem Filter und das Auswaschen beträchtlich.

Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.

Von A. Benedetti-Pichler.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Fortsetzung.)

Aus der Stärke der Trübung wird der Phosphorsäuregehalt ermittelt. Ph. A. Kober und Egerer¹⁰³¹ arbeiten mit dem Strychninmolybdänreagenz unter Zuhilfenahme des Nephelometers. H. Kleinmann und J. Feigl¹⁰³² vervollkommen das Verfahren und geben folgende Vorschrift zur Darstellung eines haltbaren, salzsauren Strychnin-Molybdänreagenz: 30,4 g (NH_4 - freies) MoO_3 und 9,6 g wasserfreie Soda werden bis zur vollständigen Lösung mit zirka 200 ccm Wasser gekocht; die filtrierte Lösung wird warm mit 160 ccm HCl ($d = 1,19$) und nach dem Erkalten mit einer bei 90° hergestellten Lösung von 1,6 g Strychninsulfat in 80 ccm Wasser versetzt und auf einen Liter aufgefüllt. Bei Anwendung dieses Reagenz sind Ammonium, Magnesium und Kalzium ohne Einfluß auf das Resultat. Dagegen wirken mehr als 0,4% Ferrichlorid störend. Bei Mengen von 0,1 bis 0,0005 mg P_2O_5 in 25 ccm Lösung beträgt der durchschnittliche relative Fehler der Methode 0,5%! Versuche mit Pyridin und Carbostryl an Stelle von Strychnin machen es wahrscheinlich, daß der Pyridinring als Ursache der Trübung bei Zusatz von Molybdän- und Phosphorsäure anzusprechen ist. — An kolorimetrischen Methoden seien aufgezählt: McKim Marriott und Haegler¹⁰³³ fällen die Phosphorsäure als Magnesium-ammon-phosphat, lösen den Niederschlag in n 100-Salzsäure und bestimmen die Entfärbung von Ferrirhodanid kolorimetrisch. Akira Sato¹⁰³⁴ kolorimetriert die Färbung, die auf Zusatz von Ferrocyanid zur Lösung der Uranylphosphatfällung in Säure entsteht, ein Verfahren,

¹⁰³¹ Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2373 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 233.

¹⁰³² Biochem. Ztschr. 99, 150 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 227. — Ueber die fraktionierte Bestimmung des Phosphors in Blut und Serum mit einem Fehler von $\pm 50\%$ (relativ) für das Gesamtverfahren sehe man J. Feigl, Biochem. Ztschr. 102, 131 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, II, 721.

¹⁰³³ Journ. Biol. Chem. 32, 241; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 629.

¹⁰³⁴ Ebenda 35, 473; Chem. Zentralbl. 1919, II, 327.

das von Feigl und Kleinmann¹⁰³⁵ als zeitraubend empfunden wird. Die zu kolorimetrischen Bestimmungen benutzte Blaufärbung, die durch Reduktion der Molybdänsäure entsteht, wird nach den letztgenannten Autoren besser mit Hydrazin¹⁰³⁶ als mit Phenylhydrazinsalzen¹⁰³⁷ hervorgerufen, läßt jedoch in beiden Fällen die Proportionalität zwischen Intensität der Färbung und Konzentration der Lösung vermissen. An weiteren Erfahrungen teilen die Genannten mit, daß die „Molybdänrot“-Färbung (auftretend nach Reduktion des Komplexes bei Gegenwart von Rhodanid) ebenfalls nicht Proportionalität, sondern eine kompliziertere Beziehung zwischen Konzentration und Färbung aufweist. Die Färbungen der Molybdänlösungen mit Tanin bzw. mit Phenolen¹⁰³⁸ gaben denselben höchst unbefriedigende Resultate; dagegen befriedigte jene, hervorgerufen durch Ferrocyanid,¹⁰³⁹ sehr. Bei Mengen von 0,1 bis 1 mg P_2O_5 konnte die Bestimmung mit einer Genauigkeit von 0,5% erfolgen. G. Denigès¹⁰⁴⁰ kolorimetriert die Blaufärbung, die beim Versetzen der phosphorsäurehaltigen Lösung mit Molybdatreagens und Zinnchlorür auftritt (Arsensäure gibt dieselbe Reaktion). Das Verfahren von G. Misson¹⁰⁴¹ scheint Feigl und Kleinmann¹⁰⁴² einer weiteren Anwendbarkeit fähig. Ammonchlorid wirkt störend.

Borsäure: Ueber eine Verbesserung des Verfahrens von Bertrand u. Agulhon sehe man G. Halphen.¹⁰⁴³

¹⁰³⁵ Biochem. Ztschr. 99, 19; Chem. Zentralbl. 1920, II, 117.

¹⁰³⁶ E. Riegler, Bull. de la section scient. de l'Akad., Roumaine 2, 272 (1915); Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 12, 34.

¹⁰³⁷ A. E. Taylor u. C. W. Miller, Journ. Biol. Chem. 18, 215; Chem. Zentralbl. 1914, II, 659; Y. Terada, ref. diese Ztschr. 2, 164. Vgl. L. Spiegel u. Maaß, Ber. 36, 512.

¹⁰³⁸ R. D. Bell u. Doisy, Journ. Biol. Chem. 44, 55 (1920); Min. Meth. 47; Chem. Zentralbl. 1921, II, 60. — Hiezu A. P. Briggs, Journ. Biol. Chem. 53, 13 (1921); Min. Meth. 49; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 739, und Randers u. Knudson, Journ. Biol. Chem. 53, 53; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 739.

¹⁰³⁹ F. F. Tisdall, Journ. Biol. Chem. 50, 329 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 977, wendet die Reaktion auf den Molybdän-Strychninkomplex an. — Hiezu R. Essinger u. P. György, Biochem. Ztschr. 149, 339; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1720.

¹⁰⁴⁰ C. r. soc. de biologie 84, 875; Compt. rend. 171, 802 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 339 u. IV, 736.

¹⁰⁴¹ Chem. Zentralbl. 1908, II, 443.

¹⁰⁴² l. c.

¹⁰⁴³ Ann. des falsifications 8, 1. bis 2. Jänner; Chem. Zentralbl. 1915, II, 758.

Kohlenstoff: Siehe auch unter „Elementaranalyse“.

Kohlenoxyd:¹⁰⁴⁴ E. K. Rideal und H. S. Taylor¹⁰⁴⁵ bestimmen kleine Mengen Kohlenoxyd in Wasserstoff in einem Apparat, der einen Wasserstoffstrom fortlaufend auf seinen Kohlenoxydgehalt prüft und auch das Ergebnis selbsttätig aufzeichnet. Das Gas wird vor seinem Eintritt in den Apparat gemessen, erhält hierauf einen geringen Zusatz von Sauerstoff, der im Apparat selbst durch Elektrolyse von Lauge erzeugt wird, gelangt dann in die Katalysatorkammer, wo die Oxydation des CO zu Kohlendioxyd bei 230° erfolgt, hierauf in ein mit Glaswolle gefülltes Absorptionsgefäß, durch das eine zirka n/200-Kalklösung fließt, deren elektrische Leitfähigkeit nach Austritt aus dem Absorptionsgefäß gemessen wird. Aus der Schnelligkeit des Gas- und des Kalkwasserstromes, dem ursprünglichem Gehalt des Kalkwassers und den Leitfähigkeitsdaten ergibt sich der Kohlenoxydgehalt des Gasstromes.

Kohlensäure: Siehe unter „Gasanalyse“ und unter „Wasser“.

Chlor: Siehe unter „Elementaranalyse“.

Chlorwasserstoffsäure: Die gravimetrische Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren durch Fällung mit Silbernitrat bietet keine Besonderheiten.¹⁰⁴⁶ Ivar Bang¹⁰⁴⁷ titriert den Chloridgehalt des Blutes im alkoholischen Auszug des

¹⁰⁴⁴ Siehe auch unter „Gasanalyse“.

¹⁰⁴⁵ Analyst 44, 89 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 521.

¹⁰⁴⁶ F. Emich, Prakt. 155; E. Gärtner, Monatsh. Chem. 41, 489, 495 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 370 (1924); F. Pregl, O. M. 122.

¹⁰⁴⁷ Blut U. 7; M. M. 48. — Zur Bangschen Methode der Chloridbestimmung im Blut wurde eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen gemacht: N. R. Christoffersen, Ugeskrift f. læger 83, 1126 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 732; R. Prigge, Biochem. Ztschr. 130, 442; 137, 484; Chem. Zentralbl. 1924, I, 505. — P. Iversen, Ugeskrift. f. læger 84, 456; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1076, führt die von einander abweichenden Resultate der verschiedenen Untersucher auf Fehler bei der Extraktion und bei der Titration zurück. L. Petschacher, Biochem. Ztschr. 131, 116 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 713, und unter anderen H. Schönfeld, Biochem. Ztschr. 134, 528 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 505, halten das Bangsche Verfahren für klinische und biologische Untersuchungen hinreichend genau. W. Müller, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15, 89; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1139, bestimmt das Chlor in Milch nach dem Bangschen Verfahren.

mit dem Blute getränkten Fließpapierblättchens nach Mohr mit $n/100$ - AgNO_3 -Lösung (Indikator: Kaliumchromat); in alkoholischer Lösung ist der Endpunkt sehr scharf zu erkennen. Ebenso genau ist die Titration nach Volhard mit $n/100$ -Silbernitrat und Rhodanammon.¹⁰⁴⁸ Dieses Verfahrens bedienen sich bei der Blutuntersuchung unter anderen W. C. Rappleye¹⁰⁴⁹ (im Zitratplasma), J. C. Whitehorn¹⁰⁵⁰ und Mandel und Steudel¹⁰⁵¹ (im mit Wolframsäure enteiweißten Blut), P. Iversen und Schierbeck¹⁰⁵² (im mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd enteiweißten Blut) und Rusnyák und Kellner.¹⁰⁵³ Letztere oxydieren 200 bis 400 mg der organischen Substanz (Blut, Organe, Nahrungsmittel in einem Säckchen aus Seidenpapier zu konstantem Gewicht getrocknet) zur Bestimmung des Gesamtchlors nach Zugabe einer genügenden Menge $n/100$ -Silbernitratlösung mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat, entfernen die schließlich durch Abscheidung von Manganperoxyden resultierende Braunfärbung durch Glukosezusatz und titrieren hierauf mit Ammonrhodanat zurück. Das Verfahren von F. C. McLean und D. D. van Slyke¹⁰⁵⁴ (Fällung der Choride bzw. Bromide mit Silbernitrat unter Caprylalkoholzusatz und Rücktitration des Silbernitratüberschusses nach Zusatz von Trinatriumzitrat, Natriumnitrit und Stärke mit $n/100$ -Jodkaliumlösung), das Mengen von 0,5 mg Halogen auf 0,1% genau zu bestimmen gestatten soll, wurde zur Bestimmung des Chlorids in Körperflüssigkeiten nach Enteiweißung mit Magnesiumsulfat und Essigsäure verwandt.¹⁰⁵⁵ D. D. van Slyke und Donleavy¹⁰⁵⁶ vereinigen die Enteiweißung mit der Fällung

¹⁰⁴⁸ F. Pilch, Monatsh. Chem. 32, 29 (1911).

¹⁰⁴⁹ Journ. Biol. Chem. 35, 509; Chem. Zentralbl. 1919, II, 325.

¹⁰⁵⁰ Ebenda 45, 449; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 92.

¹⁰⁵¹ Min. Meth. 42.

¹⁰⁵² Ugeskrift f. laeger 84, 454; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1076.

¹⁰⁵³ Biochem. Ztschr. 114, 23 u. 133, 350; Chem. Zentralbl. 1921, II, 719 u. 1923, IV, 136; M. M. 49. — Ganz ähnliche Verfahren beschreiben M. Claudius, Ugeskrift f. laeger 84, 1366 und D. D. van Slyke, Journ. Biol. Chem. 58, 523 (1923), beide durch Chem. Zentralbl. 1923, IV, 229, bzw. 1924, I, 2896.

¹⁰⁵⁴ Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 1128; Chem. Zentralbl. 1915, II, 364. — Hierzu R. F. Mc. Cracken u. M. D. Walsh, Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 2501 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 570.

¹⁰⁵⁵ Mc. Lean u. van Slyke, Journ. Biol. Chem. 21, 361 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 758.

¹⁰⁵⁶ Ebenda 37, 551; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 518; Min. Meth. 45.

der Halogene, indem sie der Silbernitratlösung Pikrinsäure zusetzen. Dieses Verfahren liefert aber nach J. H. Austin und D. D. van Slyke¹⁰⁵⁷ bei direkter Anwendung auf Gesamtblut oder Plasma infolge Silberbindung durch die lackfarbenen Zellen unter Umständen um 30 bis 40% zu hohe Resultate. Wird die Entweißung mit Pikrinsäure getrennt vorgenommen, so erhält man richtige Zahlen. (Kontrolle durch Carius-Bestimmungen.) P. Rona und L. Michaelis¹⁰⁵⁸ bestimmen niedrige Chlorionenkonzentrationen mittels elektrometrischer Titration. — Ein kolorimetrisches Verfahren beschreibt M. L. Isaacs:¹⁰⁵⁹ Das nach Folin-Wu erhaltene Blutfiltrat wird bei Gegenwart von Magnesiumkarbonat (zur Sicherung neutraler Reaktion) mit Silberchromat behandelt; die Menge des zufolge der Umsetzung $2\text{Cl}^- + \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$ in Lösung gehenden Chromates wird durch Vergleich der Gelbfärbung ermittelt. M. Dupray¹⁰⁶⁰ vergleicht nicht die Chromatfärbungen, sondern setzt Kaliumjodid und Schwefelsäure zu und kolorimetriert die durch das freierwerdende Jod verursachten Farbtiefen. — Zur Bestimmung des Chlors bzw. Broms neben Jod in organischen Substanzen verwandten Hiroshi Nomura und Junkichi Murai¹⁰⁶¹ das Verfahren von Baubigny und Chavanne.¹⁰⁶² Im Siedekölbchen, des durch Weglassung der Waschflasche vereinfachten F. Preglschen Apparats zur Mikro-Methoxylgruppenbestimmung, wird die organische Substanz mit Silbernitrat und Chromschwefelsäure oxydiert. In der Veraschungsflüssigkeit kann schließlich das Jod bestimmt werden; Chlor (und Brom) destillieren ab und werden in sodaalkalischer Sulfidlösung aufgefangen und nach F. Pregl gravimetrisch bestimmt. Die organische Substanz wird zu Pastillen gepreßt in das Oxydationsgemisch eingetragen.

Brom, Bromwasserstoffsäure:¹⁰⁶³ Auf die mit

¹⁰⁵⁷ Ebenda 41, 345 u. 45, 461; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 518 u. 1921, IV, 92; Min. Meth. 44.

¹⁰⁵⁸ Biochem. Ztschr. 103, 19 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, III, 7.

¹⁰⁵⁹ Journ. Biol. Chem. 53, 17; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 738.

¹⁰⁶⁰ Ebenda 58, 675; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2291.

¹⁰⁶¹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 35, 217; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2721.

¹⁰⁶² Compt. rend. 136, 1197; Chem. Zentralbl. 1903, II, 69.

¹⁰⁶³ Man sehe unter „Chlor“ und „Elementaranalyse“. — Ueber die kolorimetrische Bestimmung kleiner Bromidmengen neben Chlorid vgl. man auch W. Autenrieth, Münch. med. Wchschr. 65, 33; Chem. Zentralbl. 1918, I, 472.

Chloroform ausschüttelbare Violettrotfärbung, die in fuchsin-schwefeliger Säure durch freies Brom (bzw. Bromid + Chromat) hervorgerufen wird,¹⁰⁶⁴ basierten G. Denigès und L. Chelle eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Bromide, die durch eine Abänderung¹⁰⁶⁵ auch bei Gegenwart von Salpetersäure anwendbar wurde. Nach A. Damiens¹⁰⁶⁶ wirkt auch Jod in Mengen trotzdem zum Ziele zu gelangen. E. Oppenheimer¹⁰⁶⁷ verwendet statt des Chromats Caporit (Kalziumhypochlorit mit 40% aktivem Chlor) als Oxydationsmittel. Dabei wirken Chlorid und Nitrit störend; die Wirkung anwesenden Chlorids wird bei der Herstellung der Vergleichslösung berücksichtigt.

Jod, Jodwasserstoffsäure:¹⁰⁶⁸ H. Lieb¹⁰⁶⁹ titriert Pyridinjodmethylat in konzentrierter wässriger Lösung nach Mohr mit n/100-Silbernitratlösung. Eine bequeme und genaue Methode zur Bestimmung des Jodids neben Chlorid, Bromid, Nitrat, Nitrit, Cyanwasserstoffsäure usw.¹⁰⁷⁰ beruht auf der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung zu Jodat. Das überschüssige Permanganat wird mit Alkohol reduziert, der abgeschiedene Brauneisen abfiltriert, der Alkoholüberschuß durch Kochen entfernt, nach Ansäuern mit Schwefelsäure (oder noch besser mit Phosphorsäure) und eventuellem Zusatz von Ammonsulfat in saurer Lösung zur Entfernung des Nitrits gekocht, nach erfolgtem Abkühlen Kaliumjodid zugegeben und das ausgeschiedene Jod (sechsfache Menge des ursprünglich vorhandenen!) mit Thiosulfat titriert. J. Buchholz¹⁰⁷¹ bestimmt derart den Jodidgehalt von 600 bis 700 mg

¹⁰⁶⁴ I. Guareschi, Chem. Zentralbl. 1912, II, 635, 867; G. Denigès, ebenda 1912, II, 2144; G. Denigès u. L. Chelle, ebenda 1913, I, 127.

¹⁰⁶⁵ Ann. Chim. analyt. appl. 23, 81; Chem. Zentralbl. 1918, II, 309.

¹⁰⁶⁶ Comp. rend. 171, 799 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 339.

von über 0,5 mg störend; der Genannte gibt einen Weg an, um

¹⁰⁶⁷ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 89, 17; Chem. Zentralbl. 1921, II, 1006.

¹⁰⁶⁸ Siehe auch unter „Chlor“ und „Elementaranalyse“.

¹⁰⁶⁹ Biol. A. M., Abt. 1, T. 3. S. 540; O. M. 186.

¹⁰⁷⁰ A. Hunter, Journ. Biol. Chem. 7, 321; Bernier u. Péron, Journ. Pharm. et Chim. [7] 3, 242; 4, 151 (1910 bis 1911). E. E. Kendall, Chem. Zentralbl. 1912, I, 953; 1915, I, 914; 1920, IV, 598 u. 599, und F. C. Kolly u. A. D. Husbmand, Biochemical. Journ. 18, 951 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 555.

¹⁰⁷¹ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 81, 289 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, II, 292; Blut U. 9.

Blut, das in Filtrierpapier aufgesaugt und mit kochender Kaliumchloridlösung ausgezogen wird. Die Methode soll noch bei Mengen von weniger als 0,01% Jod genaue Werte liefern und kann auch zur Jodidbestimmung im Serum, in den Blutkörperchen, Harn und dergleichen verwandt werden. Blum und Grützner¹⁰⁷² verwenden das Verfahren zur Mikrobestimmung des Jods in Organen, die zuvor mit Bariumsuperoxyd verascht werden. Referent¹⁰⁷³ verbrannte die organische Substanz nach F. Pregl im Perlenrohr und wandte die Methode mit Erfolg zur Bestimmung des Jods (neben Chlor) in der Spülflüssigkeit an. L. v. Cholnoky¹⁰⁷⁴ zerstört organische Stoffe (10 bis 50 mg) in einem Glasröhrchen durch Erhitzen mit festem Aetzkali, dem schließlich noch 50 mg Salpeter zugesetzt werden, wirft das heiße Röhrchen in einen Kolben, in dem sich 100 ccm Wasser befinden, neutralisiert den Kolbeninhalt hierauf mit Schwefelsäure (Methylorange) und oxydiert das Jodid durch Zusatz von Chlorwasser bis zur Entfärbung des zugesetzten Indikators.

(Fortsetzung folgt.)

A propos de la recherche de l'ion $\text{SO}_4^{''}$ par la Sulfate d'argent.

Par G. Denigés, de Bordeaux.

J'ai publié récemment, dans le Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux (E. II., 1926), un petit travail intitulé: Le nitrate d'argent réactif microchimique de l'ion sulfurique.

Or j'ai, tout dernièrement, en connaissance d'un article publié sur le même sujet, en 1923, dans *Mikrochemie*, par le professeur L. Rosenthaler, de Berne, sous le titre: *Mikrochemischer Nachweis von $\text{SO}_4^{''}$ als Silbersulfat*.

Je dois à la loyauté de déclarer que cet article qui m'avait, jusqu'ici, absolument échappé, renferme tous les faits que j'avais énoncés dans le mien et que je croyais nouveau.

¹⁰⁷² Ztschr. physiol. Chem. 85, 429 (1913); 91, 392 (1914).

¹⁰⁷³ Unveröffentlichte Versuche aus dem Jahre 1921.

¹⁰⁷⁴ Pharm. Zentralh. 65, 457; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1721.